Ueber die Einwirkung von Formaldehyd und Halogenwasserstoff auf aromatische Kohlenwasserstoffe

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Heinrich Hofmann

aus Niederhofheim/Taunus

1937

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch, Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. W. Jander.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. April 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meines Vaters.

Theoretischer Teil.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an eine Reihe von Versuchen an, die in letzter Zeit im hiesigen Institut auf Veranlassung von Herrn Professor J. v. Braun über die sogenannte Blanc'sche Reaktion ausgeführt worden sind.

Die synthetische Einführung einer CH_2Cl- bzw. CH_2Br-Gruppe in aromatische Verbindungen, welche präparativ in vielen Fällen sehr viel zweckmäßiger erscheint, als die Erzeugung einer CH_2Cl- oder CH_2Br-Gruppe durch Halogenierung von CH_3, hat sich im Laufe der letzten 37 Jahre ganz allmählich entwickelt und zwar lassen sich in dieser Entwicklung folgende Etappen unterscheiden.

Nachdem zuerst (Grassi und Maselli 1898[1]), Rabzewitsch-Subkowski 1915[2]), vgl. auch Stephen, Short und Gladding[3])) der symmetrische Dichlormethyläther bzw. Dibrommethyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid für die Reaktion Verwendung gefunden hatten, erzielte Blanc (1923)[4]) einen sehr großen Fortschritt, indem er Chlorwasserstoff in Gegenwart von Trioxymethylen und Chlorzink auf aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken ließ. Eine noch größere Vereinfachung wurde einige Jahre später von der I. G. Farbenindustrie A. G.[5]) erzielt. Es zeigte sich, daß man mit Chlorwasserstoff und Formalin ohne Zinkchlorid zum Ziele kommen kann.

Nach diesem Verfahren waren bereits verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe in ihre CH_2Cl-Derivate übergeführt worden.

Der Zweck der von J. v. Braun in großer Ausdehnung veranlaßten Versuche war zu ermitteln, welchen Gesetzen die Chlormethylierung folgt, in welchem Maße die Ergiebigkeit von der

---

[1]) Gazz. chim. ital. **28** II, 477 (1898).
[2]) C. **15** I, 836.
[3]) Chem. Soc. **117**, 510 (1920).
[4]) Amer. Perfumer **17**, 541; C. **23** I, 1571.
[5]) D. R. P. 508 890; C. **31** I, 1830.

Molekulargröße eines aromatischen Kohlenwasserstoffs und von der Gegenwart der an einem Ring befindlichen Substituenten abhängt und endlich wie sich der Verlauf ändert, wenn man vom Chlorwasserstoff zu den anderen Halogenwasserstoffen übergeht. In bezug auf den letzteren Punkt ist zu bemerken, daß Versuche darüber bis jetzt vollkommen gefehlt haben. Das ist bez. des Bromwasserstoffs umso auffallender, als die kompliziertere Ausführungsform der Reaktion, die mit den Halogenmethyläthern, wenigstens in einem Fall den Dibrommethyläther mitberücksichtigt hatte.

Erst zur selben Zeit, als ich meine Versuche ausführte, war Herr Kamp[6]) aus Gründen, die er in seiner Arbeit mitteilt, genötigt zur allgemeinen Orientierung in einem Fall, nämlich beim Xylol, das Verhalten eines Gemisches von Formalin und Bromwasserstoff mit dem eines Gemisches von Formalin und Chlorwasserstoff zu vergleichen und er kam dabei zu dem Resultat, daß Bromwasserstoff die Reaktion viel mehr fördert als Chlorwasserstoff.

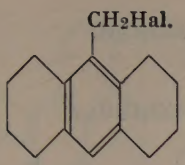
Ein genauer Vergleich von HCl und HBr bildete einen der Gesichtspunkte, den ich meiner Arbeit zu Grunde legte. Dieser Vergleich wurde bei Versuchen angestellt, welche sich auf ein etwas heterogenes Material, nämlich : 1. Benzol, 2. Diphenylmethan, 3. Octohydroanthracen und 4. Fluoranthen beziehen. Während bei der Verbindung 3 Fragen betr. die Konstitution von selber eine Beantwortung fanden, trat bei den Verbindungen 1, 2 und 4 die Notwendigkeit an mich heran, auch Fragen betr. die Konstitution der entstandenen Produkte eingehend zu klären. Die Versuche über die vier genannten Verbindungen bilden einen in sich ziemlich geschlossenen Teil meiner Arbeit.

Der zweite Teil, der inhaltlich etwas abseits steht, bezieht sich auf das Anthracen und einige seiner Derivate. Ich will die Ergebnisse dieses Teils erst weiter unten kurz schildern, nachdem der erste Teil besprochen worden ist.

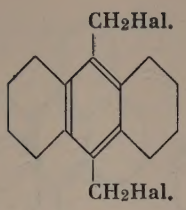
Verhältnismäßig einfach erwies sich die Durchführung und Deutung der Versuche bei der vorher an dritter Stelle genannten Verbindung: dem Octohydroanthracen. Denn die zwei einzigen in Betracht kommenden Substitutionsstellen sind untereinander gleichberechtigt, und die Monochlormethyl- bzw. Monobrommethylverbindung, ebenso wie das Dichlormethyl- bzw. Dibrommethylderivat müssen einheitlich sein.

---

[6]) Diss. Ffm. 1936.



I

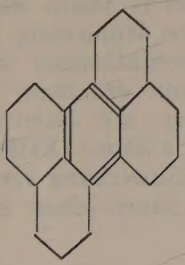


II

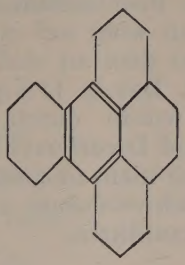
Hiermit stimmten meine Versuche überein, bei denen jeweils nur eine monosubstituierte neben einer disubstituierten Verbindung erhalten wurden. Ein Konstitutionsbeweis wurde nicht durchgeführt, da in diesem Fall über die Stellung der Substituenten kein Zweifel bestehen kann.

Wie die Betrachtung der beiden Formeln zeigt, ist sowohl das mono- als auch das dichlormethylierte Oktohydroanthracen für eine große Zahl von Umformungen geeignet. Von diesen griff ich nur eine heraus: die Umsetzung mit Natriummalonester.

Zweck dieser Umformungen war zu versuchen, ob es möglich ist, einen doppelten Ringschluß durchzuführen, bei dem entweder das 14-fach hydrierte Perylen (III) oder das hydrierte Benzo-Pyren (IV) erhalten werden müßte.



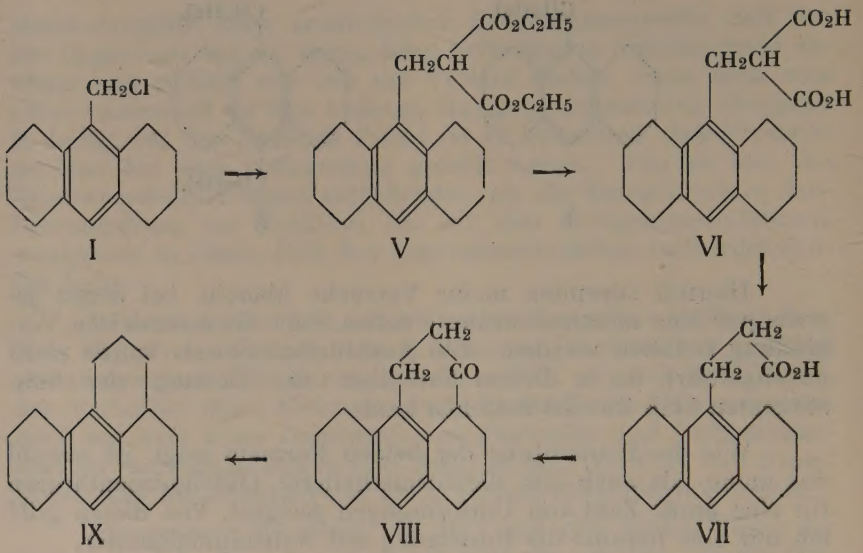
III



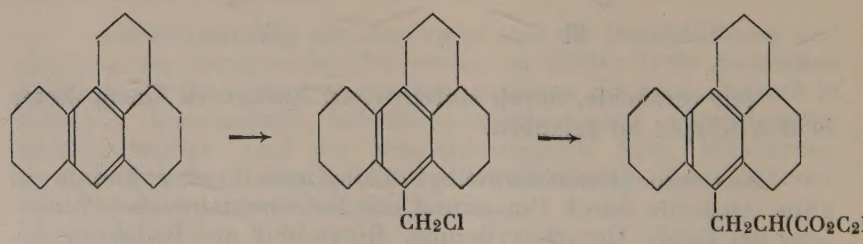
IV

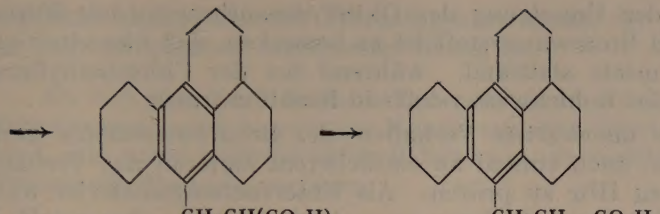
Ich versuchte, durch stufenweisen Aufbau zu einem dieser beiden Körper zu gelangen.

Aus dem Monochlormethyl-oktohydroanthracen konnte in guter Ausbeute durch Umsetzung mit Natriummalonester, Verseifung des Esters, Decarboxylierung, Ringschluß und Reduktion des Ketons das 11-fach hydrierte Benzanthren (IX) erhalten werden.



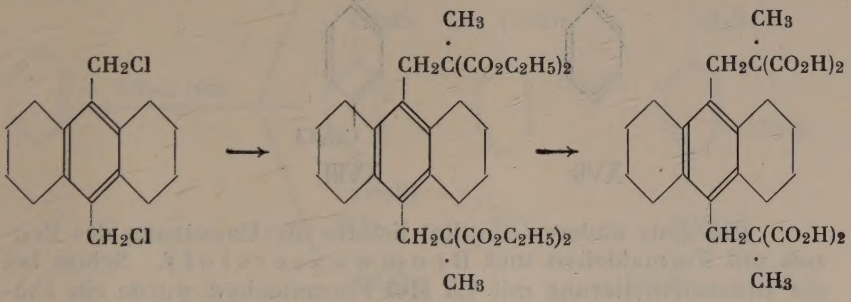
Da bei der Chlormethylierung des Oktohydroanthracens außer der Mono- auch die Di-chlormethylverbindung erhalten wurde, war anzunehmen, daß das Molekül des Kohlenwasserstoffs IX noch e i n reaktionsfähiges Wasserstoffatom hat. Bei der Umsetzung von IX mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff zeigte sich aber, daß die Reaktionsfähigkeit dieses H-Atoms stark verringert war, was man wohl auf eine sterische Hinderung zurückführen kann, die von dem an das Oktohydroanthracen angegliederten Ring ausgeht. Das in 11%iger Ausbeute erhaltene Chlormethylprodukt (X) wurde durch Umsetzung mit Natriummalonester, Verseifung und Decarboxylierung in die Säure (XIII) übergeführt. Es war jedoch nicht möglich, durch Einwirkung verschieden konzentrierter Schwefelsäure auf diese Säure einen zweiten Ringschluß durchzuführen.



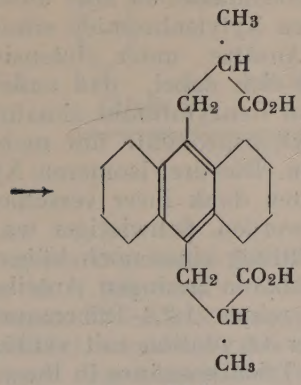


XII XIII

Deshalb versuchte ich den doppelten Ringschluß in einer Reaktion auszuführen. Ich ging von dem Dichlormethyloktohydroanthracen aus, das ich mit Natriummethylmalonester umsetzte. Die nach der Verseifung und Decarboxylierung erhaltene Dicarbonsäure (XVI) wurde mit Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen behandelt: hierbei fand überhaupt kein Ringschluß statt.



II XIV XV

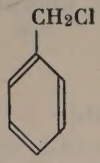


XVI

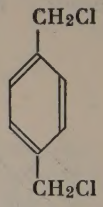
Zu der Umsetzung des Oktohydroanthracens mit Formaldehyd und Bromwasserstoff ist zu bemerken, daß hier ein restloser Umsatz stattfand, während bei der Chlormethylierung nur 77% des Kohlenwasserstoffs in Reaktion traten.

Dies unerwartete Verhalten des Bromwasserstoffs veranlaßte mich, auch einmal an einfacherem Material das Verhältnis von HCl zu HBr zu prüfen. Als Untersuchungsmaterial wählte ich zunächst den einfachsten aromatischen Kohlenwasserstoff: das Benzol.

Das Benzol setzte sich bei der Reaktion mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff unter energischen Bedingungen nur zu 23% um. Das Reaktionsprodukt bestand im wesentlichen aus Benzylchlorid (XVII) und einer geringen Menge (1,7%) p-Xylylenchlorid (XVIII).



XVII

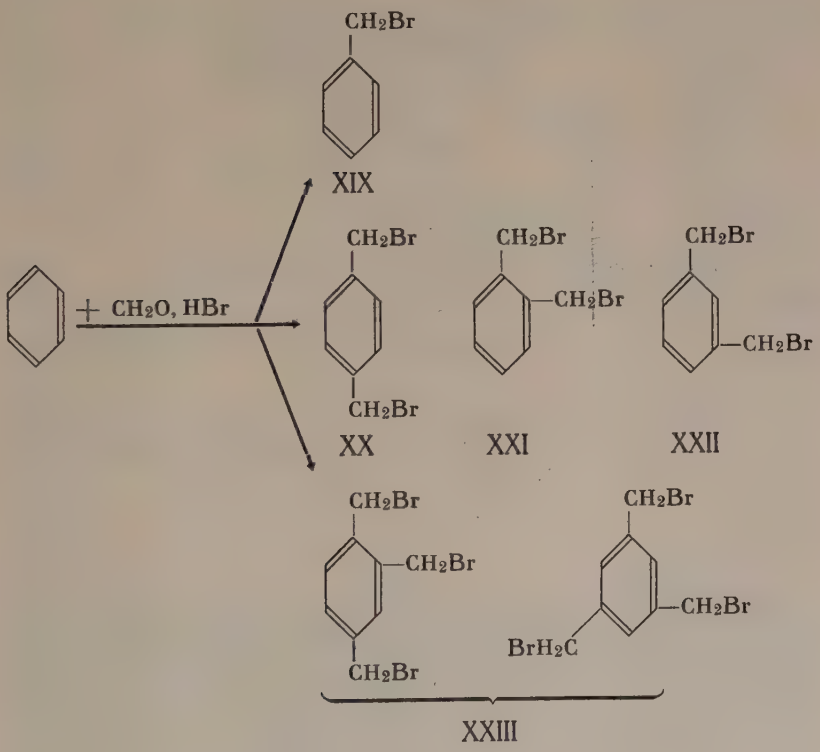


XVIII

Ein ganz anderes Resultat lieferte die Umsetzung des Benzols mit Formaldehyd und Bromwasserstoff. Schon bei der Brommethylierung mit 1,3 Mol Formaldehyd wurde ein Umsatz von 44% festgestellt. Das Benzylbromid bildete hierbei den Hauptanteil der Reaktionsmasse; da aber außerdem noch ein Gemisch der drei isomeren Xylylenbromide erhalten wurde, wurden noch zwei weitere Ansätze unter intensiveren Bedingungen ausgeführt. Es zeigte sich dabei, daß außer einer gesteigerten Ausbeute die Menge an Benzylbromid abnahm zu Gunsten einer Vermehrung der Reaktionsprodukte mit mehr als einer CH_2Br-Gruppe am Benzolkern. Die drei isomeren Xylylenbromide (XX, XXI und XXII) konnten dank ihrer verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse getrennt werden. Schwieriger war die Untersuchung und Konstitutionsermittlung eines noch höher siedenden, erst im Hochvakuum destillierbaren geringen Anteils der Reaktionsprodukte. Dieser schien reines 1,2,4-Tribrommethylbenzol darzustellen; denn nach der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und Überführung der Tricarbonsäure in ihren Methylester erhielt ich ein auch bei 0° nicht erstarrendes Öl, das ich als den charak-

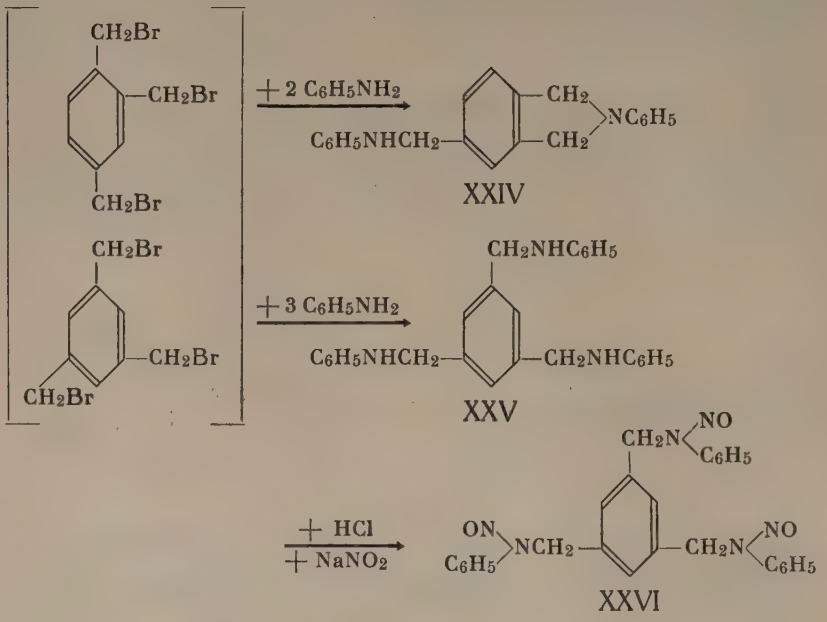
teristischen Methylester der Trimellithsäure ansah, der ja als einziger der drei isomeren Methylester flüssig ist.

Als sich aber nach monatelangem Stehen eine feste, farblose Substanz, wenn auch in geringer Menge, aus dem öligen Ester abschied, war seine Uneinheitlichkeit bewiesen: es mußten isomere Tribrommethylbenzole vorliegen.



Die Umsetzung des Gemisches XXIII mit Anilin zeigte, daß hier in der Tat die in 1,2,4- und 1,3,5-Stellung substituierten Benzolderivate vorliegen. Die Umsetzungsprodukte wurden in die Chlorhydrate übergeführt, von denen das eine leicht- und das andere schwerlöslich war. Das letztere lieferte nach dem Behandeln mit Pyridin und verdünntem Alkali eine Base, die nach ihrem

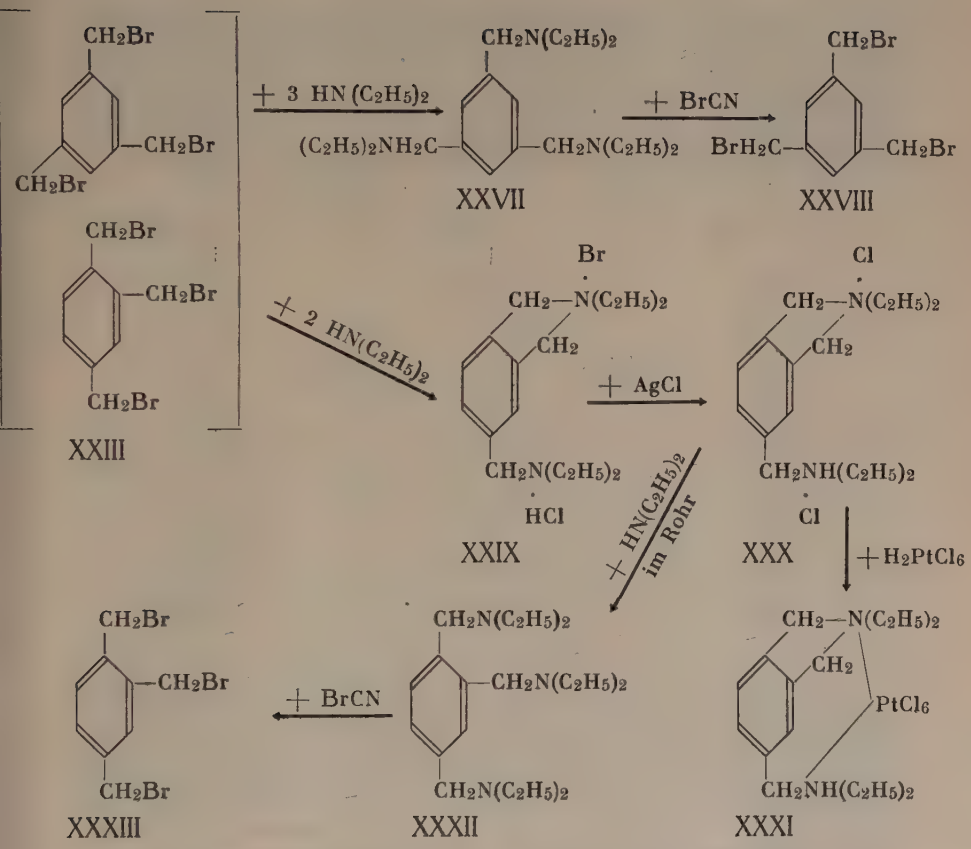
Schmelzpunkt mit der von Ciusa[7]) beschriebenen Base (XXIV) identisch sein dürfte. Aus dem leicht löslichen Chlorhydrat wurde eine Base gewonnen, deren Nitrosoverbindung (XXVI) auf ein in 1,3,5-Stellung substituiertes Benzol schließen ließ.



Zur Kontrolle wurde das Isomerengemisch (XXIII) noch mit Diäthylamin umgesetzt. Das Reaktionsprodukt stellte ein Gemisch aus der dreisäurigen Base (XXVII) und dem quartären Salz (XXIX) dar. Das erstere dieser beiden Produkte wurde mit wenig Alkali in Freiheit gesetzt, das letztere mit mehr Alkali ausgesalzen, in das Chlorid verwandelt und als Platinsalz (XXXI) analysiert. Wegen der Kürze der Zeit war es mir leider nicht mehr möglich aus XXVII und XXX noch die beiden isomeren Tribrommethylbenzole darzustellen. Es muß späteren Versuchen vorbehalten bleiben auch diese Umsetzungen, deren voraussichtlicher Verlauf aus der unten folgenden Übersicht hervorgeht, noch durchzuführen.

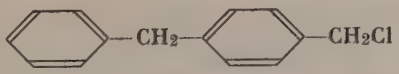
---

[7]) Gazz. chim. ital. **35** II, 99 (1905).



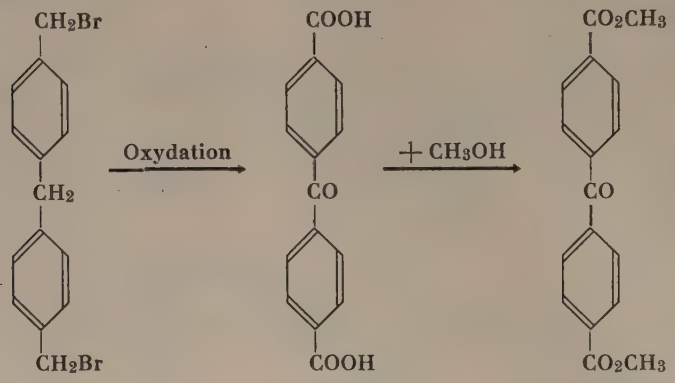
Auch bei den beiden noch zu beschreibenden Kohlenwasserstoffen, dem Diphenylmethan und dem Fluoranthen, wurde das gleiche Verhalten des Bromwasserstoffs festgestellt, nämlich: unter denselben Bedingungen energischer zu reagieren als der Chlorwasserstoff.

Das Diphenylmethan wurde bei der Umsetzung mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff nur in geringem Umfang monochlormethyliert. Die Substitution dürfte an einem der beiden — einander gleichwertigen — p-ständigen Kohlenstoffatome stattgefunden haben.



XXXIV

Bei der Brommethylierung dieses Kohlenwasserstoffs erfolgte ein nahezu restloser Umsatz. Aus dem öligen Reaktionsprodukt konnte in reiner Form nur das 4,4'-Dibrommethyldiphenylmethan (XXXV) dank seiner Schwerlöslichkeit in Äther abgetrennt und durch Überführung in den 4,4'-Benzophenondicarbonsäuredimethylester (XXXVII) identifiziert werden.



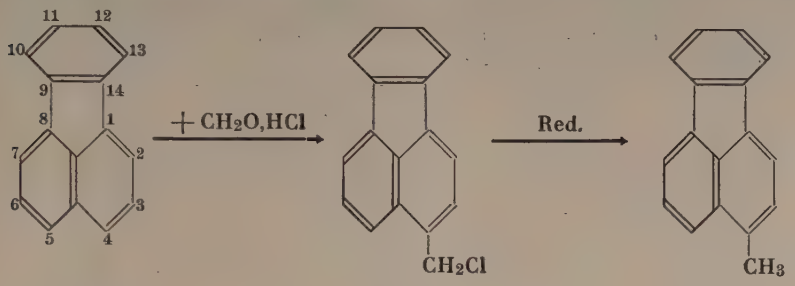
XXXV XXXVI XXXVII

Die Hauptmenge des öligen Reaktionsprodukts konnte durch Destillation nur in einen unterhalb 200° und einen oberhalb 200° siedenden Anteil zerlegt werden. Der Bromgehalt der niedriger siedenden Fraktion deutete auf ein Gemisch aus viel Dibrommethylverbindung und weniger Monobrommethylverbindung der höher siedenden auf ein solches aus viel Dibrommethylverbindung und wenig Tribrommethylverbindung hin.

Bei diesen einfach gebauten aromatischen Verbindungen wurde gezeigt, daß man reaktionsfähige H-Atome sowohl durch CH_2Cl-Gruppen als auch durch CH_2Br-Gruppen ersetzen kann; nur verläuft die Reaktion mit Bromwasserstoff viel energischer. Nach diesen Feststellungen hielt ich es für notwendig auch einmal an einem komplizierteren Beispiel das Verhältnis von HCl zu HBr zu untersuchen. Das Fluoranthen diente mir als Untersuchungsmaterial.

Bei der Chlormethylierung des Fluoranthens wurde eine Monochlormethylverbindung mit 29%iger Ausbeute erhalten. Dieselbe lieferte nach der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge die entsprechende Methylverbindung (XL), die mit dem von Herrn

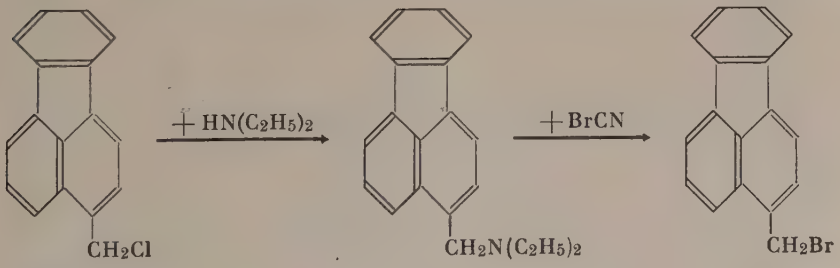
Cramer[8]) auf anderem Wege erhaltenen 4-Methylfluoranthen identisch war.



XXXVIII XXXIX XL

Der Hauptanteil des Reaktionsprodukts, der im Gegensatz zu dem 4-Chlormethyl-fluoranthen in Äther löslich war, wurde mit Diäthylamin umgesetzt. Aus der salzsauren Lösung wurde der basische Anteil mit verdünntem Alkali freigemacht. Die Stickstoffbestimmung zeigte, daß hier kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch aus vorwiegend einsäuriger Base neben einer geringen Menge einer zweisäurigen Base vorlag. Das dieser einsäurigen Base zu Grunde liegende Monochlormethyl-fluoranthen dürfte wegen seiner leichten Ätherlöslichkeit ein Isomeres des 4-Chlormethylfluoranthens (XXXIX) sein.

Aus dem Monochlormethylkörper (XXXIX) wurde durch Umsetzung mit Diäthylamin und Bromcyanspaltung der Base (XLI) die entsprechende Monobrommethylverbindung erhalten.



XXXIX XLI XLII

Diese letzten Umformungen, die zu dem 4-Brommethylfluoranthen führten, wurden ausgeführt, um die Reaktionsrich-

[8]) Diss. Ffm. 1935.

tungen bei der Chlor- und Brommethylierung des Fluoranthens vergleichen zu können.

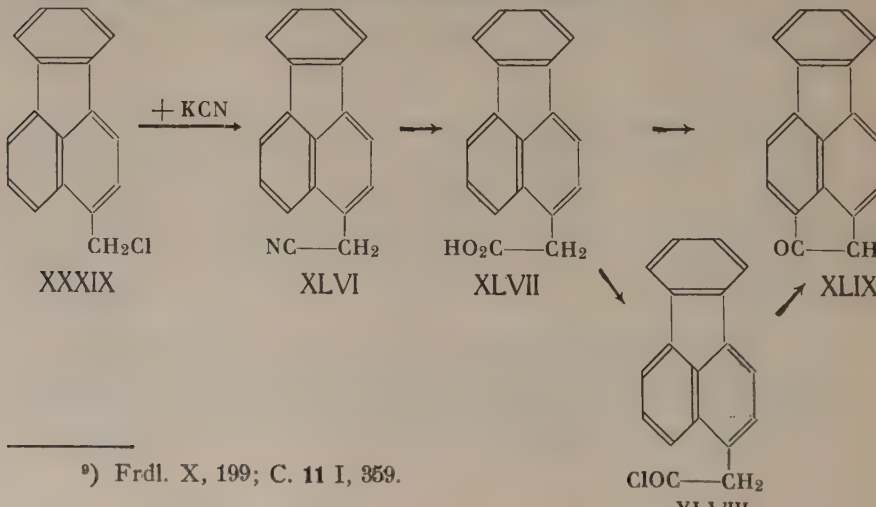
Man kann das Fluoranthenmolekül als ein Naphthalin betrachten, in dem zwei benachbarte α-ständige C-Atome mit einem Benzolkern verbunden sind:

XLIII

Während aber das 1-Naphthylessigsäurechlorid (XLIV) unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid den Ring zum Acenaphthenon[9]) (XLV) schließt,

XLIV XLV

konnte weder die Fluoranthylessigsäure (XLVII) noch das Säurechlorid (XLVIII) zum Ringschluß gebracht werden, der zum Phenylenacenaphthenon (XLIX) geführt hätte.

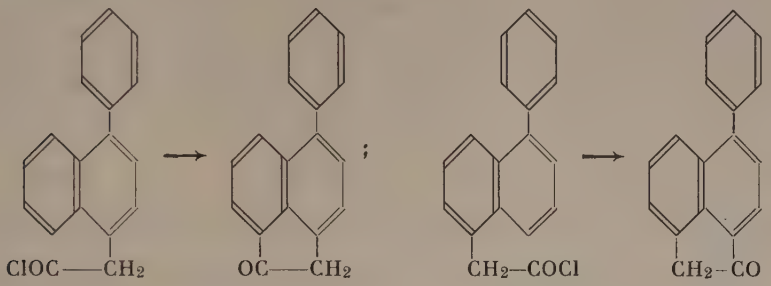


XXXIX XLVI XLVII XLIX

XLVIII

[9]) Frdl. X, 199; C. **11** I, 359.

Von anderer Seite[10]) wurde im hiesigen Institut festgestellt, daß sowohl das 1-Phenyl-4-naphthylessigsäurechlorid (L) als auch das 1-Phenyl-5-naphthylessigsäurechlorid (LII) mit Aluminiumchlorid den Ring zu den entsprechenden Ketonen (LI, LIII) schließt.



L LI LII LIII

Es kann also nur die Belastung des Naphthalinkerns mit dem Benzolring — die Bindung zwischen dem C_8- und C_9-Atom des Fluoranthenmoleküls — für das Nichtzustandekommen dieser Reaktion verantwortlich gemacht werden.

Wie sehr sich der Chlorwasserstoff vom Bromwasserstoff bei diesen Umsetzungen unterscheidet, konnte an dem Verhalten des 4-Chlormethylfluoranthens erneut festgestellt werden. Während bei der Chlormethylierung des Fluoranthens fast ausschließlich Monochlormethylderivate und bei der Brommethylierung fast nur Dibrommethylderivate erhalten wurden, war es nicht möglich, von dem 4-Chlormethyl-fluoranthen durch nochmalige Umsetzung mit CH_2O+HCl zu einer Dichlormethylverbindung zu gelangen.

Bei der Brommethylierung des Fluoranthens wurden, als Folge des die Reaktion fördernden Einflusses des Bromwasserstoffs, nur mehrfach substituierte Reaktionsprodukte erhalten.

Eine reine Dibrommethylverbindung vom Smp. 208—210° ließ sich nur in geringer Ausbeute isolieren. Daß hier die beiden CH_2Br-Gruppen in 4,11-Stellung stehen, zeigte die Reduktion zur Dimethylverbindung. Diese war nach ihrem Schmelzpunkt identisch mit dem 4,11-Dimethylfluoranthen, das Herr Professor v. Braun und Herr Dr. Anton[11]) am hiesigen Institut synthetisiert hatten.

---

[10]) v. Braun und Jostes, noch unveröffentlicht.
[11]) v. Braun und Anton, noch nicht veröffentlicht.

Es war zu erwarten, daß eine Substitution an diesen beiden Kohlenstoffatomen stattfinden würde, denn das Fluoranthenmolekül enthält ja auch die Ringanordnung, wie wir sie im Diphenyl vorfinden,

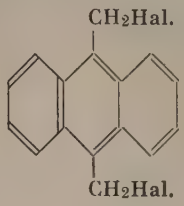
LIV

und hier bilden die p-ständigen C-Atome die reaktionsfähigsten Stellen.

Die Hauptmenge des brommethylierten Fluoranthens stellte ein untrennbares Gemisch von di- und trisubstituiertem Kohlenwasserstoff dar.

In dem zweiten Teil meiner Arbeit habe ich das Verhalten des Anthracens und einiger seiner Methylderivate gegen Formaldehyd und Halogenwasserstoff geprüft.

Bei der Umsetzung des Anthracens mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff bzw. Bromwasserstoff wurde festgestellt, daß in beiden Fällen n u r die in 9,10-Stellung substituierten Anthracenderivate erhalten werden.



LV

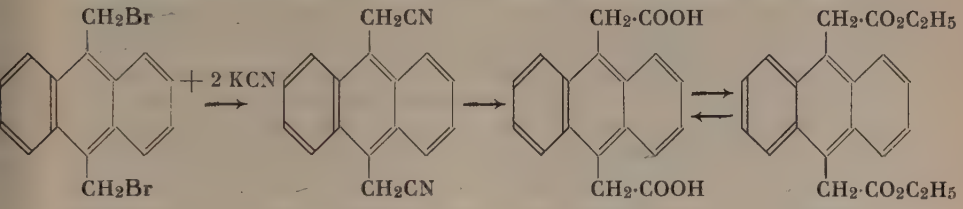
Niemals wurden Anzeichen für das Vorhandensein eines monosubstituierten Anthracenkörpers festgestellt. Das 9,10-Dibrommethylanthracen ist schon von Barnett[12]) erhalten und beschrieben worden. Barnett hatte diesen Körper bei seinen umfangreichen Untersuchungen in der Anthracenreihe durch Bromierung des 9,10-Dimethylanthracens erhalten.

---

[12]) Barnett und Matthews, B. **29**, 1429 (1926).

Wie schon erwähnt, war es unmöglich, an das Molekül des Fluoranthens noch einen Fünferring anzugliedern. Durch die folgende Versuchsreihe sollte festgestellt werden, ob eine solche Vergrößerung der Zahl der Ringe beim Anthracen möglich sei.

Die meso-Anthracyl-diessigsäure (LVII) diente als Ausgangsmaterial. Für ihre Darstellung erwies sich das 9,10-Dibrommethyl-anthracen sehr viel besser geeignet als die entsprechende Dichlormethylverbindung, die bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid ein dunkles Öl lieferte. Die meso-Anthracyl-diessigsäure konnte nur über ihren Ester (LVIII) in reiner Form erhalten werden.

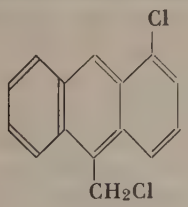


LV LVI LVII LVIII

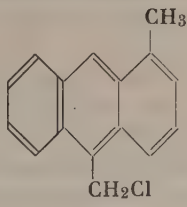
Auch hier — wie beim Fluoranthen — erwies sich die Angliederung selbst e i n e s Fünferringes als undurchführbar.

In der letzten Versuchsreihe wurde der sterische Einfluß geprüft, den CH_3-Gruppen im Anthracenmolekül auf die beiden meso-Wasserstoffatome bei der Chlormethylierung ausüben. Bei diesen Umsetzungen wurde stets unter den gleichen Bedingungen gearbeitet.

Die von einer α-ständigen Methylgruppe ausgehende sterische Hinderung ist verständlich; und es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß nach Versuchen, die zur gleichen Zeit von Herrn Kamp am hiesigen Institut ausgeführt wurden, auch α-ständiges Chlor ähnlich wirkt. Anhangsweise sei angeführt, daß es Herrn Kamp gelungen ist, den Beweis zu erbringen, daß sich beim α-Chloranthracen die CH_2Cl-Gruppe stets auf die von dem Chloratom entferntere Seite des Moleküls begibt.



LIX

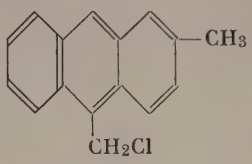


LX

Man darf daher annehmen, daß bei dem α-Methylanthracen die Substitution ebenfalls an dem entfernteren meso-C-Atom stattgefunden hat.

Die Monochlormethylverbindung war aber nicht das einzige Reaktionsprodukt, das bei dieser Chlormethylierung erhalten wurde. In geringer Menge hatte sich auch ein dichlormethylierter Anthracenkörper gebildet, der aber in reiner Form nicht erhalten werden konnte.

Für eine β-ständige Methylgruppe lag keine Veranlassung vor, eine sterisch hindernde Wirkung auf die Umsetzungsfähigkeit des meso-Teils des Moleküls anzunehmen. Wenn ich mich entschloß, nach dieser Richtung hin einen Versuch auszuführen, so geschah es eigentlich nur, um das Fehlen einer sterischen Beeinflussung experimentell festzustellen. Ganz unerwarteterweise und zum Beweis dafür, wie außerordentlich wenig wir noch über das Wesen der sterischen Hinderung orientiert sind, zeigte sich, daß auch das β-Methylanthracen sich vom Anthracen entfernt und dem α-Methylanthracen etwas nähert. Denn die Reaktion führt nicht wie beim Anthracen zur einheitlichen Dichlormethylverbindung, sondern nebenbei wird, wenn auch in viel kleinerer Menge, ein nur eine CH_2-Cl-Gruppe enthaltender Stoff gebildet, dem man wohl die Konstitution



LXI

erteilen kann.

Dieses unerwartete und theoretisch im höchsten Grade interessante Resultat veranlaßte mich, was ursprünglich nicht auf meinem Programm stand, auch das β-Chloranthracen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Auch hier war das Ergebnis ein solches, daß neben dem Angriff des Formaldehyd-Chlorwasserstoff-Gemisches auf beide meso-Wasserstoffatome auch der Angriff auf nur eines dieser beiden substitutionsfähigen H-Atome festgestellt wurde. Außerdem ist noch zu bemerken, daß der Gesamtumsatz lange kein quantitativer war und nur 46% erreichte.

Es war vorauszusehen, daß beim 1,4-Dimethylanthracen sich die Wirkung der beiden Methylgruppen noch stärker aus-

wirken würde als die der einen Methylgruppe beim α-Methylanthracen. Es zeigte sich, daß der gesamte Umsatz unter den gleichen Bedingungen, unter denen er beim α-Methylanthracen 98% beträgt, hier nur 47% ausmacht. Davon entfallen etwa 12% auf die Monochlormethylverbindung.

Nachdem sich gezeigt hatte, wie sehr die zwei Methylgruppen am 1,4-Dimethylanthracen die Reaktionsfähigkeit der meso-Wasserstoffatome gegenüber der Reaktion mit Formaldehyd und Salzsäure dämpfen, tauchte in mir der Wunsch auf, festzustellen, ob zwei in 1,4-Stellung befindliche höhere Alkylreste sich in ihrer hemmenden Wirkung noch mehr bemerkbar machen. Am nächstliegendsten war es, die nächst höhere Alkylgruppe in den Kreis der Betrachtung zu ziehen; und so wurde ich dazu geführt, das 1,4-Diäthylanthracen synthetisch darzustellen.

Das 1,4-Diäthylbenzol, das zu seiner Synthese dienen muß, ist in einheitlicher Form auf verschiedenen Wegen insbesondere aus p-Bromäthylbenzol oder p-Dibrombenzol, Äthylbromid und Natrium oder p-Äthylacetophenon durch Reduktion zu haben.

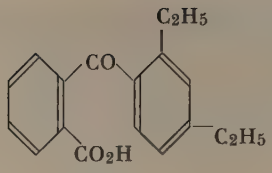
Bevor ich mich jedoch einem dieser Stoffe zuwandte, versuchte ich, ob nicht ein wohlfeiles, seit einiger Zeit technisch erhältliches Produkt mich zu reinem 1,4-Diäthylanthracen herüberleiten könnte.

Bekanntlich vereinigen sich aromatische Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß z. B. von Schwefelsäure zu alkylierten aromatischen Verbindungen. Äthylen und Benzol liefern so neben dem einfachen Äthylbenzol ein Gemisch von Di-, Tri- usw. Äthylbenzolen, in welchem zweifellos auch Isomere vertreten sind.

Eine Herrn Professor v. Braun freundlichst von der I. G. Farbenindustrie A. G. zur Verfügung gestellte Fraktion, welche der Zusammensetzung nach dem Diäthylbenzol entsprach und zweifellos die o-, m- und p-Verbindung enthielt, wurde nun in der Annahme, daß die p-Verbindung darin weitaus am reichhaltigsten vertreten sei, mit Phtalsäureanhydrid in der üblichen Weise umgesetzt. Das Umsetzungsprodukt

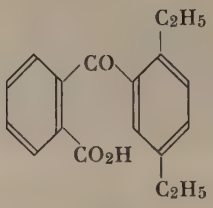
$$HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(C_2H_5)_2$$

war inhomogen und ließ die Isolierung von nur einem Bestandteil in fester Form zu. Er erwies sich auf Grund der Kalischmelze, die daraus reines m-Diäthylbenzol entstehen ließ, als Derivat dieses letzteren:



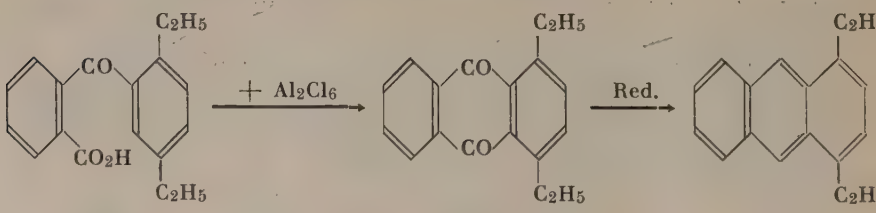
LXII

Die Isolierung der von mir gewünschten, sich vom p-Diäthylbenzol ableitenden Ketosäure, die in dem Gemisch sicher mitenthalten war, war nicht möglich. Ich mußte daher von dieser wohlfeilen Darstellung Abstand nehmen und stellte mir mein Material ausgehend vom Äthylbenzol durch Acetylierung und Reduktion dar. Seine Umsetzung mit Phtalsäureanhydrid führte zu der im Gegensatz zu LXII nicht kristallisierenden aber reinen Ketosäure,



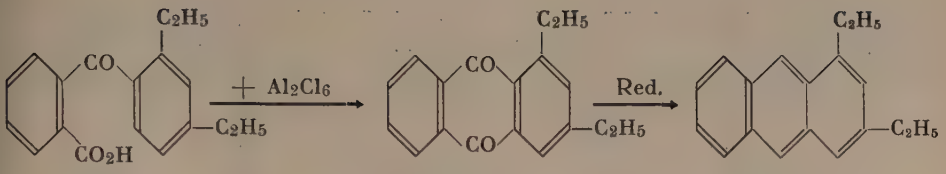
LXIII

aus der dann durch intramolekulare Friedel-Crafts'sche Reaktion des Säurechlorids das 1,4-Diäthylanthrachinon und weiterhin das 1,4-Diäthylanthracen gewonnen werden konnten.



LXIII LXIV LXV

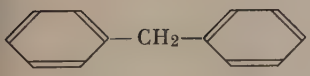
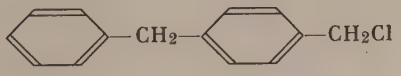
Zum Vergleich wurde übrigens auch die Ketosäure LXII über das 1,3-Diäthylanthrachinon in das isomere 1,3-Diäthylanthracen (LXVII) verwandelt:

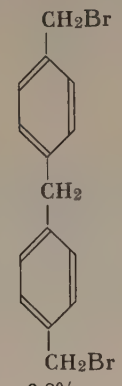
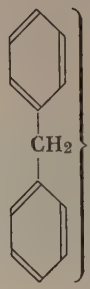
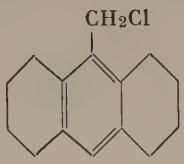
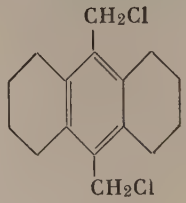
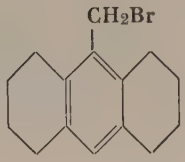
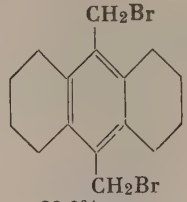
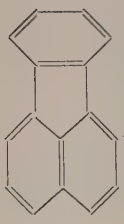


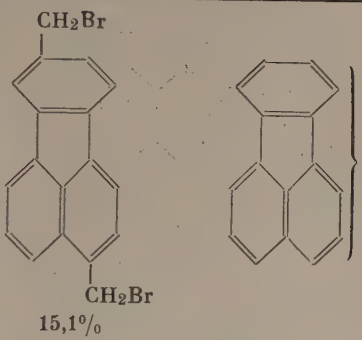
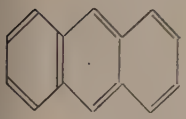
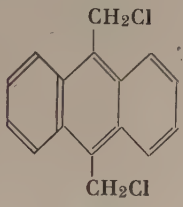
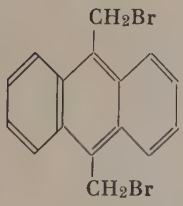
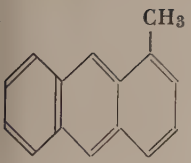
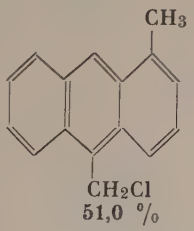
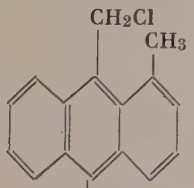
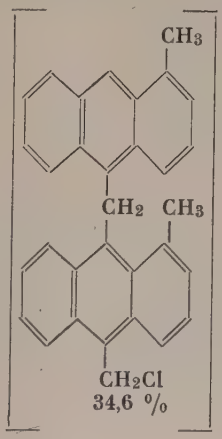
LXII LXVI LXVII

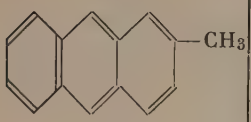
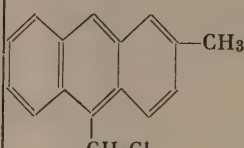
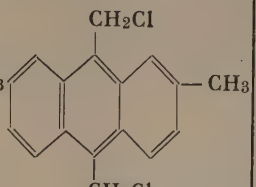
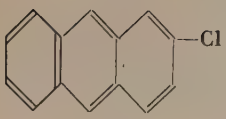
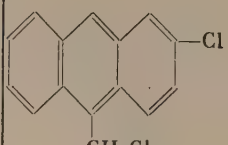
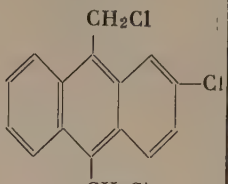
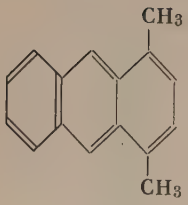
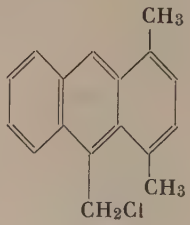
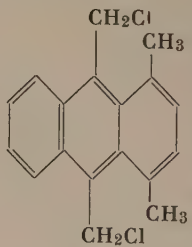
Die nach einer langen Reaktionsfolge mir zur Verfügung stehende Menge an 1,4-Diäthylanthracen war leider zu gering, um mit derselben Genauigkeit wie in der 1,4-Dimethylreihe den Formaldehyd-Chlorwasserstoff Umsatz festzustellen. Ein orientierender Versuch zeigte mir, daß die umgesetzte Menge eine noch viel geringere ist, wie dies ja mit größter Wahrscheinlichkeit zu erwarten war.

Meine Versuchsergebnisse sind in der folgenden Übersicht noch einmal kurz zusammengestellt.

Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukte	Umsatz bei CH_2O + HCl	Umsatz bei CH_2O + HBr
	21,6% 1,7%	23,3%	
	3,5% 68,0% 14,6%		86,1%
		20,6%	

Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukte	Umsatz bei CH_2O + HCl	Umsatz bei CH_2O + HBr
	 0,8% 		~ 100%
	 51,1%  26,0%	77,1%	
	 61,0%  39,0%		100%
	47,1% CH_2Cl 4,5%	51,6%	

Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukte	Umsatz bei CH_2O + HCl	Umsatz bei CH_2O + HBr
	 15,1%		~ 100%
		74,2 %	
			83,1 %
	 51,0 %		
	 13,0 %		
	 34,6 %	98,6 %	

Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukte	Umsatz bei CH_2O + HCl	Umsatz bei CH_2O + HBr
	 41,0 %  59,0 %	100 %	
	 14,2 %  31,6 %	45,8 %	
	 12,2 %  34,5 %	46,7 %	

Praktischer Teil.

I. Versuche mit Benzol.

A. Brommethylierung.

1. 26 g Benzol wurden mit 34,2 g Formalin (1,3 Mol Formaldehyd) und 170 g Bromwasserstoffsäure (64° Bé) auf dem Wasserbad erwärmt und unter Turbinieren Bromwasserstoff — aus heißem Tetralin und Brom — gasförmig eingeleitet. Die anfangs hellbraune Masse war nach 7-stündiger Reaktionsdauer deutlich braun gefärbt. Beim Erkalten schied sich ein fester, grauer Bodenkörper ab. Der Kolbeninhalt wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert; die Hauptmenge des festen Anteils erwies sich als in Äther unlöslich und betrug nach dem Filtrieren und Trocknen 10 g vom Smp. 146—148°. Eine Probe wurde aus wenig heißem Benzol umkristallisiert; die derben, farblosen Nadeln zeigten den konstanten Smp. 152°.

72,6 mg Substanz: 103,5 mg AgBr

$C_8H_8Br_2$ Berechnet: 60,54% Br

Gefunden: 60,67% Br

Dies Produkt stellte also p-Xylylenbromid dar.

Die dunkelbraune, ätherische Lösung wurde mit Wasser, verdünnter Sodalösung und nochmals mit Wasser durchgeschüttelt, dann über Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Nachdem im Vorlauf zunächst Äther und dann ein Gemisch aus Äther und Benzol übergegangen waren, stieg die Temperatur rasch.

Kp. 760 mm	1. 198—202°	14,4 g	(Benzylbromid)
	2. 202—212°	7,6 g	(bromierte Polyoxymethylene)
	Rückstand ca.	7,0 g	

Dieser Rückstand wurde dann bei 1,5 mm destilliert:

3. 150—160°	6,5 g	
Rückstand: gering.		

Das Benzylbromid (Fraktion 1.) bildete an der Luft schwache Nebel, war also mit den in der Fraktion 2. erhaltenen bromierten Polyoxymethylenen, von denen bei der Brommethy-

lierung des Fluoranthens noch ausführlicher gehandelt wird, verunreinigt.

Die bräunlich gefärbte Fraktion 3. erstarrte restlos in Nädelchen, die auf Ton gepreßt wurden. Menge 6 g (A) vom Smp. 70—81°.

83,0 mg Substanz: 118,2 mg AgBr

$C_8H_8Br_2$ Berechnet: 60,54% Br

Gefunden: 60,60% Br

Mischschmelzpunkt von A mit o-Xylylenbromid 66—76°,

„ „ A „ p- „ 64—103°.

Der Bromgehalt von A und die unscharfen Mischschmelzpunkte berechtigen zu der Annahme, daß es sich bei dem Produkt A um ein Gemisch von Xylylenbromiden handelt.

26 g Benzol lieferten also bei der Brommethylierung mit 1,3 Mol Formaldehyd:

14,4 g Benzylbromid . . .	25,3%
10,0 g p-Xylylenbromid . .	11,4%
und 6,0 g eines Gemisches von Xylylenbromiden . .	6,8%
	43,5%

Es haben sich also 43,5% des angewandten Benzols umgesetzt.

2. 13 g Benzol wurden mit 100 g Formalin (7,5 Mol) und 200 g Bromwasserstoffsäure (64° Bé) auf dem Wasserbad erwärmt und unter Turbinieren Bromwasserstoffgas eingeleitet. Nach 8-stündigem Umsatz hatte sich ein festes Reaktionsprodukt gebildet; die Masse wurde nach dem Erkalten in der bereits beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Die Ausbeute an p-Xylylenbromid (Rohprodukt) betrug 12,7 g vom Smp. 143—149°.

Der in Äther gelöste Anteil wurde der fraktionierten Destillation unterworfen:

Kp. 21 mm a. um 160° 17,4 g

Der dunkel gefärbte Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert:

Kp. 0,3 mm b. 180—190° 4,0 g

Rückstand: gering, dunkel.

Die farblose Fraktion a. erstarrte in der Kälte zum größten Teil. Nach dem Abpressen auf Ton blieben 8,5 g eines farblosen und kristallinen Produkts vom Smp. 85—92° zurück.

Hiervon wurden 2 g aus heißem Chloroform umkristallisiert; Menge 0,9 g vom Smp. 138—141°. Der Schmelzpunkt des

nochmals aus wenig Chloroform umkristallisierten Xylylenbromids lag bei 150—152° und gab mit p-Xylylenbromid keine Schmelzpunktsdepression. Die Mutterlauge hinterließ nach dem Vertreiben des Lösungsmittels ein festes Produkt, das auf Ton gepreßt wurde; 1 g vom Smp. 89—92°. Die Gesamtmenge wurde in heißem Chloroform gelöst und die klare Lösung bei 0° mit Äthanol versetzt: es fiel ein farbloses kristallines Pulver aus. Menge 0,7 g vom Smp. 94—95°. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem in der Literatur[13]) für o-Xylylenbromid angegebenen überein.

75,8 mg Substanz: 108,3 mg AgBr
$C_8H_8Br_2$ Berechnet: 60,54% Br
Gefunden: 60,80% Br

Der Tonscherben, der den flüssigen Anteil der Fraktion a. aufgenommen hatte, wurde mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel verdampft und der bräunlich-gelbe Rückstand — 7,5 g — destilliert.

1. Kp. 52 mm 122—128° 2 g (Benzylbromid)
2. Kp. 30 mm 166—168° 2,5 g

Der fast schwarz aussehende Rückstand wurde im Hochvakuum weiter destilliert:

3. Kp. 0,35 mm 180—190° 2,5 g
Rückstand: minimal.

Die Fraktion 2. erstarrte allmählich restlos. Die farblosen Kristalle wurden auf Ton gepreßt; Menge 1,8 g vom Smp. 60—63°. Diese Menge wurde in wenig warmem Chloroform gelöst und die klare Lösung bei 0° mit kaltem Äthanol versetzt. Nach wenigen Minuten begann eine farblose Substanz sich in büschelförmigen Nadeln abzuscheiden. Menge 0,8 g vom Smp. 70—71°. Mit reinem m-Xylylenbromid wurde keine Schmelzpunktserniedrigung festgestellt.

56,3 mg Substanz: 79,6 mg AgBr
$C_8H_8Br_2$ Berechnet: 60,54% Br
Gefunden: 60,16% Br

Fraktion b. wurde bei 0° völlig fest. Nach dem Pressen auf Ton blieben noch 3,5 g vom Smp. 65—70° zurück. Die Gesamtmenge wurde in warmem Chloroform gelöst, bei 0° mit kaltem Äthanol versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Über Nacht schied sich ein farbloses Produkt (A) ab, das aus warzenförmigen Gebilden bestand. Menge 2,3 g vom Smp. 72—75°.

---

[13]) v. Braun und Cahn, A. **436**, 271 (1924).

69,6 mg Substanz A : 109,6 mg AgBr
$C_9H_9Br_3$ Berechnet: 67,19% Br
Gefunden: 67,01% Br

Bei der Brommethylierung von 13 g Benzol mit 7,5 Mol Formaldehyd wurden also erhalten:

2,0 g	Benzylbromid	7,0%
23,7 g	Xylylenbromide	54,0%
3,5 g	Tribrommethylbenzole . .	5,9%
		66,9%

Rund 67% des angewandten Benzols hatten sich also umgesetzt.

Oxydation der Tribrommethylfraktion.

1 g des Gemisches vom Smp. 72—75° wurde mit der 10-fachen Menge verdünnter Salpetersäure (1:2) im Rohr fünf Stunden auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine braune, von einer festen, farblosen Masse durchsetzte Flüssigkeit, wurde mit Wasser verdünnt und mehrere Male auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der farblose, halogenfreie und in verdünnter Sodalösung völlig lösliche Rückstand schmolz zwischen 222—225°. Ausbeute 0,57 g = 96,6% d. Th.

27,0 mg Substanz: 50,6 mg CO_2 7,9 mg H_2O
$C_9H_6O_6$ Berechnet: 51,42% C 2,86% H
Gefunden: 51,11% C 3,27% H

Der Mischschmelzpunkt dieser Tricarbonsäure mit Trimellitsäure vom Smp. 223—227° lag bei 224—227°.

Methylester der Benzoltricarbonsäure.

0,3 g Säure wurden mit 10 ccm Methanol auf dem Wasserbad erwärmt und während einer Stunde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Dann wurde die klare Lösung auf Eis gegossen, die entstandene starke Trübung mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak und Wasser geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der hellbraune, unangenehm riechende Rückstand destilliert.

Kp. 21 mm um 202° 0,3 g bräunliches Öl

Das Destillat war schwach getrübt und wurde auch bei 0° nicht fest. Erst nach drei Monate langem Stehen schied sich ein fester, farbloser Anteil in geringer Menge ab.

Nachdem sich so herausgestellt hatte, daß das bei der Brommethylierung von Benzol erhaltene Tribrommethylprodukt nicht ganz einheitlich war, sah ich mich veranlaßt, durch einen größeren Ansatz auch diese Frage zu klären.

3. 130 g Benzol wurden mit 1 Liter Formalin (7,5 Mol) und 1 kg Bromwasserstoffsäure (64° Bé) in einem Ölbad auf 80° erwärmt und in dies Gemisch während 105 Stunden unter stetem Turbinieren Bromwasserstoffgas eingeleitet. Die Aufarbeitung erfolgte in der bereits beschriebenen Weise.

Die Ausbeute an in Äther schwerlöslichem p-Xylylenbromid betrug 175 g (= 40% d. Th.). Der in Äther gelöste Anteil wurde der fraktionierten Destillation unterworfen.

a. Kp. 10 mm	80—130°	ca. 10 g	Benzylbromid
	130—165°	28 g	Xylylenbromide
b. Kp. 1,3 mm	150—175°	96 g	Xylylenbromide
c. Kp. 0,75 mm	176—184°	87 g	Tribrommethylbenzole
	Rückstand ca.	3 g	fest und dunkel

Fraktion c. erstarrte langsam bei 0°. Eine Probe wurde auf Ton gepreßt und schmolz dann bei 48—55°.

50 g dieses Rohprodukts wurden mit etwa 100 ccm Methanol innig verrieben, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet; Menge 33 g (A) vom Smp. 72—74°. Aus dem alkoholischen Auszug wurde ein halogenhaltiger, gelblich gefärbter, öliger Anteil isoliert, der auch bei 0° nicht fest wurde. Menge 16,5 g.

Umsetzung von A mit Anilin.

2 g Tribrommethylbenzol, Smp. 72—74°, wurden in wenig warmem Chloroform gelöst, mit 5 g Anilin (9,5 Mol) in wenig Chloroform versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach wenigen Augenblicken schied sich aus der klaren Lösung ein fester, farbloser Niederschlag ab; das Erwärmen wurde noch eine halbe Stunde fortgesetzt. Der Kolbeninhalt wurde dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert, das Chloroform mit Wasserdampf abdestilliert und das schwerlösliche, grau gefärbte Chlorhydrat heiß filtriert (Filtrat B), gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Menge 1 g (Smp. 150°). Da mit verdünntem Alkali die freie Base nicht erhalten werden konnte, wurde die Gesamtmenge an Chlorhydrat in heißem Pyridin gelöst, die Lösung mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht und mit Wasser stark verdünnt: zunächst trat eine starke Trübung auf. Beim Abkühlen in Eiswasser und öfterem Umschütteln schied sich ein hellbrauner, amorpher Niederschlag ab. Menge 0,8 g vom Smp. 115—126°.

Hiervon wurden 0,2 g nochmals mit heißer, verdünnter Salzsäure behandelt, um auch die letzten Anteile von löslichem Chlorhydrat zu entfernen, heiß filtriert und aus dem unlöslichen Chlor-

hydrat die Base mit Pyridin und verdünntem Alkali freigemacht. Ausbeute an freier Base (XXIV) ca. 0,1 g, Smp. 124—130°.

4,416 mg Substanz: 0,326 ccm N (19°; 756 mm)
$C_{21}H_{20}N_2$ Berechnet: 9,33% N
Gefunden: 8,58% N

Aus dem salzsauren Filtrat B wurde nach dem Alkalischmachen das überschüssige Anilin mit Wasserdampf vertrieben, und die freie Base, die sich als bräunliches, schweres Öl abgeschieden hatte, mit Chloroform aufgenommen. Diese Base (D) stellte ein bräunliches Öl dar, das auch bei 0° flüssig blieb. Menge 1,3 g.

Nitrosoverbindung der Base D (XXVI).

Etwa 0,5 g von D wurden in kalter, verdünnter Salzsäure gelöst und tropfenweise mit Nitritlösung versetzt: der Nitrosokörper fiel als grauer, zusammengeballter Niederschlag aus, der nach dem Abpressen auf Ton ein graues, amorphes Pulver bildete, Zersetzungspunkt 135°.

4,385 mg Substanz: 0,611 ccm N (19°; 754 mm)
$C_{27}H_{24}O_3N_6$ Berechnet: 17,50% N
Gefunden: 16,16% N

Die Nitrosoverbindung war in heißer, verdünnter Salzsäure unlöslich.

Umsetzung von A mit Diäthylamin.

10 g Tribrommethylbenzol, Smp. 72—74°, wurden nach und nach zu 15 ccm Diäthylamin gegeben; zwecks Verminderung der Reaktionsfreudigkeit wurde das Kölbchen in Eiswasser gekühlt. Das Ausgangsprodukt A löste sich in Diäthylamin unter gleichzeitiger Abscheidung eines festen, farblosen Niederschlags. Schließlich wurden noch 5 g Diäthylamin zugegeben und 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Der Kolbeninhalt wurde dann mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt: das feste Reaktionsprodukt ging bis auf einen geringen Anteil in Lösung. Dieser wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet; Menge ca. 0,3 g vom Smp. 58—59° (halogenhaltig).

Das salzsaure Filtrat wurde alkalisch gemacht. Die hierbei auftretende starke Trübung wurde in Äther aufgenommen und von der alkalischen Flüssigkeit (F) getrennt. Die über Ätzkali getrocknete ätherische Lösung wurde bei 0,4 mm destilliert:

um 150° 1,5 g Base B
kein Rückstand

32,2 mg Substanz : 3,70 ccm N (19°; 732 mm)
$C_{21}H_{39}N_3$ Berechnet: 12,60% N
$C_{16}H_{28}N_2$ „ 11,28% N
Gefunden: 12,94% N

Pikrat: Beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base B mit ätherischer Pikrinsäure fiel ein citronengelber, klebriger Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus Äthanol gelbe Kristalle vom Smp. 154—155° lieferte.

Die alkalische Flüssigkeit F wurde mit festem Ätzkali gesättigt: an der Grenze der gesättigten, alkalischen Lösung und der leichteren Schicht von Diäthylamin befanden sich die öligen Tropfen des ausgesalzenen, quartären Salzes. Letzteres wurde samt dem Diäthylamin in Chloroform aufgenommen, abgetrennt und die leichtflüchtigen Bestandteile bei Wasserbadtemperatur abdestilliert. Es blieb ein farbloses Öl zurück, das weder durch Lösen in Äthanol und Fällen mit trockenem Äther noch beim Stehenlassen im Eisschrank fest wurde.

Die wäßrige Lösung des quartären Salzes wurde mit frisch gefälltem Silberchlorid gut durchgeschüttelt. Nach kurzem Stehenlassen wurde filtriert, das Halogensilber gut ausgewaschen und das Filtrat, das eine minimale Trübung aufwies, mit wenig Tierkohle behandelt, filtriert und im Vakuum bei Wasserbadtemperatur eingedampft. Es blieb ein klares, farbloses Öl (C) zurück.

Platinsalz XXXI: Etwa 0,5 g dieses Öls wurden in der gerade ausreichenden Menge Wasser gelöst, die wäßrige Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert und dann mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Das Platinsalz fiel in Form eines gelben, flockigen Niederschlags aus, der beim Verreiben mit einem Glasstab kristallin und feinpulvrig wurde. Das Platinsalz stellt ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar, das sich nach vorheriger Dunkelfärbung bei 246° zersetzt.

36,9 mg Substanz: 39,9 mg CO_2 14,6 mg H_2O
80,4 mg Substanz: 22,5 mg Pt
$C_{17}H_{30}N_2 \cdot PtCl_6 \cdot H_2O$
Berechnet: 29,64% C 4,68% H 28,36% Pt
Gefunden: 29,49% C 4,43% H 27,98% Pt

Wegen der Kürze der mir noch zur Verfügung stehenden Zeit war es mir nicht mehr möglich, einerseits aus der Base B durch Bromcyanspaltung und andererseits aus dem quartären Salz C durch Aufspaltung des Isoindolringes und Bromcyanspaltung zu den zwei isomeren Tribrommethylbenzolen zu gelangen, die augenscheinlich in dem Rohprodukt als Gemisch vorliegen.

B. Chlormethylierung.

Da am hiesigen Institut bereits festgestellt worden war, daß bei der Chlormethylierung von Benzol mit 1,3 Mol Formaldehyd nur ein etwa 2%iger Umsatz stattfindet, habe ich bei dem folgenden Versuch unter wesentlich energischeren Reaktionsbedingungen gearbeitet.

40 g Benzol wurden mit 385 g Formalin (7,5 Mol) auf dem Wasserbad erwärmt und unter Turbinieren während 105 Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet.

Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Wasser verdünnt: auf der wäßrig, sauren Flüssigkeit schwamm eine leichtere farblose Flüssigkeit, sowie ein geringer fester Anteil. Beide wurden mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mehrfach mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert (das nicht umgesetzte Benzol und das Lösungsmittel wurden vorher bei Normaldruck entfernt).

Kp. 15 mm	1. 66—69°	14 g Benzylchlorid
	2. um 130°	1,5 g farbloses erstarrendes Öl,, Smp. 97—99°.

Bei der Chlormethylierung von Benzol entstehen also — unter den gleichen Bedingungen wie bei der Brommethylierung — nur Benzylchlorid und in untergeordneter Menge p-Xylylenchlorid.

Aus 40 g Benzol wurden erhalten:

14,0 g Benzylchlorid . . .	21,6%
1,5 g p-Xylylenchlorid . .	1,7%
	23,3%

und der gesamte Umsatz beträgt 23,3% des angewandten Benzols.

II. Versuche mit Diphenylmethan.

A. Chlormethylierung.

1. 25 g Kohlenwasserstoff wurden mit 15,5 g Formalin (1,3 Mol) und 75 g konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt und unter Turbinieren während 7 Stunden ein kräftiger Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende dunkelgelbe Öl bei 17 mm destilliert:

1. —160° ca. 21,0 g Ausgangsprodukt
2. 160—180° 6,0 g farbloses Öl
3. 180—200° 2,6 g hellgelbes Öl

Die Fraktionen 2. und 3. waren halogenhaltig; ihr Siedepunkt zeigt, daß nur eine CH_2Cl-Gruppe in das Molekül des Diphenylmethans eingetreten sein kann.

Halogenbestimmung der Fraktion 2:
161,8 mg Substanz: 22,5 mg AgCl
$C_{14}H_{13}Cl$ Berechnet: 16,39% Cl
Gefunden: 3,44% Cl

Diese Fraktion enthielt also 1,20 g Monochlormethylverbindung.

Halogenbestimmung der Fraktion 3:
160,9 mg Substanz: 72,0 mg AgCl
$C_{14}H_{13}Cl$ Berechnet: 16,39% Cl
Gefunden: 11,07% Cl

In dieser Fraktion waren also 1,75 g Monochlormethylverbindung enthalten. — Die Gesamtausbeute betrug 2,95 g oder 9,1% d. Th.

2. 28 g Diphenylmethan wurden mit 100 g Formalin (7,5 Mol) und 500 g konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt und unter Turbinieren Salzsäuregas eingeleitet. Die Umsetzung blieb 8 Stunden im Gange. Auf der wäßrig sauren Flüssigkeit schied sich eine hellgelbe, ölige Schicht ab. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, die ätherische Lösung mehrere Male mit Wasser, stark verdünnter Sodalösung und Wasser ausgewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und abdestilliert. Der gelbe, ölige Rückstand wurde dann bei 15 mm destilliert:

1. —160° ca. 4—5 g Vorlauf
2. 164—166° 19,0 g Ausgangsprodukt (68%)
3. 208—216° 9,0 g gelbes Öl

Der Rückstand (ca. 1,5 g) siedet unter Zersetzung.
Fraktion 3: 105,2 mg Substanz : 57,5 mg AgCl
$C_{14}H_{13}Cl$ Berechnet: 16,39% Cl
Gefunden: 13,52% Cl
Aus diesem Halogengehalt folgt ein Umsatz von 20,6%.

B. Brommethylierung.

In die auf dem Wasserbad erwärmte Suspension von 28 g Diphenylmethan in 100 g Formalin (7,5 Mol) und 200 g Bromwasserstoffsäure (64° Bé) wurde während 8 Stunden Brom-

wasserstoffgas — unter kräftigem Turbinieren — eingeleitet. Dann wurde die hellbraune, von einem festen Produkt durchsetzte Reaktionsmasse mit etwa 500 ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert: nur ein Teil des festen Produkts ging in das Lösungsmittel. Der ungelöste Anteil wurde — über einem seidenen Tuch — abfiltriert, nochmals mit Äther behandelt, um noch den Rest der klebrigen Beimengungen herauszulösen, wieder filtriert und getrocknet. Das graue, amorphe Pulver (A) wog 1,6 g und schmolz zwischen 160—162° zu einem dickflüssigen Tropfen zusammen.

Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Wasser ausgewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieb ein rotgelbes Öl zurück, dessen Menge einschließlich der Formaldehyd- und Ätherreste 61,7 g (B) betrug.

23,5 g dieses Öls wurden bei 0,4 mm destilliert:

a. —160° geringer Vorlauf (ca. 2—3 g)
b. 160—202° 5,0 g hellgelbes Öl
c. 208—214° 10,0 g gelbes Öl
d. 214—242° 4,0 g braun-gelbes Harz
e. Rückstand ca. 1,5 g dunkel.

Halogengehalt der Fraktion c:

99,0 mg Substanz: 102,1 mg AgBr

$C_{14}H_{13}Br$	Berechnet:	30,61% Br
$C_{15}H_{14}Br_2$	Berechnet:	45,15% Br
	Gefunden:	43,89% Br

Aus dieser Fraktion schieden sich nach mehrtägigem Stehen Kristalle aus. Die Gesamtmenge — ca. 9,5 g — wurde mit einigen ccm Äther verrieben, die Kristalle abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen (Filtrat C). Menge 0,5 g vom Smp. 156—158°. Durch Umkristallisieren aus heißem Ligroin wurde ein in feinen Nadeln kristallisierendes Produkt (D) vom Smp. 160—161° erhalten. Menge 0,45 g.

95,4 mg Substanz: 100,5 mg AgBr

$C_{15}H_{14}Br_2$	Berechnet:	45,15% Br
	Gefunden:	44,83% Br

Dieses Dibrommethyl-diphenylmethan ist leichtlöslich in Benzol und heißem Aceton, löslich in heißem Ligroin und heißem Eisessig, schwerlöslich in heißem Äthanol und unlöslich in Äther.

Das ätherische Filtrat C hinterließ nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 8,8 g eines gelben Öls (E).

Öl E: 126,5 mg Substanz: 128,3 mg AgBr
$C_{15}H_{14}Br_2$ Berechnet: 45,15% Br
Gefunden: 43,16% Br

Etwa 6 g dieses Öls wurden bei 0,2 mm destilliert:
a. 180—200° 2,7 g gelbes Öl
b. 200—220° 2,7 g gelbes Öl
Rückstand ca. 0,3 g

Halogenbestimmung der Fraktion a:
96,4 mg Substanz: 99,5 mg AgBr
$C_{15}H_{14}Br_2$ Berechnet: 45,15% Br
$C_{14}H_{13}Br$ Berechnet: 30,61% Br
Gefunden: 43,92% Br

Halogenbestimmung der Fraktion b:
94,4 mg Substanz: 102,8 mg AgBr
$C_{15}H_{14}Br_2$ Berechnet: 45,15% Br
Gefunden: 46,34% Br

Es ist also nicht möglich, diese Brommethylderivate des Diphenylmethans durch fraktionierte Destillation zu trennen.

Das Produkt D vom Smp. 160—161° stellt das p,p'-disubstituierte Diphenylmethanderivat dar, wie sich bei der Oxydation ergab.

Zur heißen Lösung von 0,3 g des Stoffes in 5 ccm Eisessig wurden portionsweise 0,8 g Chromsäure — in einigen Tropfen Wasser und 3 ccm Eisessig — zugegeben. Aus der dunkelbraunen Flüssigkeit entwickelten sich bei Siedetemperatur Bromdämpfe. Nach ca. 15 Min. wurde der Kolbeninhalt mit Eiswasser verdünnt, die feste Abscheidung filtriert, gut ausgewaschen und der farblose Rückstand mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Bis auf eine geringe Trübung ging alles in Lösung; durch Ausäthern erhielt man eine klare alkalische Lösung, aus der sich beim Ansäuern farblose Flöckchen abschieden. Diese lieferten nach dem Absitzenlassen auf dem Wasserbad, Filtrieren, Waschen und Trocknen auf dem Filter 0,15 g eines farblosen Pulvers, das bei 320° noch nicht geschmolzen war und mit Methylalkohol in der üblichen Weise verestert wurde. Die Reaktionsmasse wurde dann auf Eis gegossen, die farblose Abscheidung filtriert und mit verdünntem Alkali gewaschen. Die Rohausbeute betrug 0,16 g Ester vom Smp. 205—211°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus

Aceton erhielt man den reinen Dimethylester in farblosen Blättchen vom Smp. 230—231°. Menge 70 mg.

4,077 mg Substanz: 10,22 mg CO_2 1,72 mg H_2O
$C_{17}H_{14}O_5$ Berechnet: 68,44% C 4,73% H
Gefunden: 68,37% C 4,72% H

Die Differenz im Schmelzpunkt dieses Esters gegenüber dem in der Literatur für 4,4'-Benzophenon-dicarbonsäure-dimethylester angegebenen (224°) dürfte in einem größeren Reinheitsgrad meiner Verbindung zu suchen sein.

III. Versuche mit Octohydroanthracen.

A. Chlormethylierung.

150 g Octohydroanthracen vom Smp. 71—72° wurden mit 320 g Formalin (5 Mol) auf dem Wasserbad erwärmt und in die Masse, in der das Ausgangsprodukt in öliger Verteilung vorlag, unter kräftigem Rühren 8 Stunden lang Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die Reaktionsmasse war am Ende der Umsetzung äußerst dickflüssig und nach dem Erkalten z. T. fest. Die wäßrig saure Flüssigkeit wurde abgegossen, das feste Produkt in 1 Liter Methylenchlorid gelöst und im Scheidetrichter von den letzten Anteilen Wasser getrennt. Die Lösung wurde durch Filtrieren von einer geringfügigen Verunreinigung befreit und dann das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert. Der farblose Rückstand wurde mit viel Petroläther gut verrieben und der ungelöste Anteil (A) abgesaugt (Filtrat B).

Der Rückstand A lieferte nach dem Trocknen auf Ton 95,5 g eines Produktes vom Smp. 80—210°. Die Gesamtmenge wurde in heißem Benzol gelöst; beim Erkalten schieden sich farblose Blättchen ab. Menge 52,0 g vom Smp. 216—218°.

115,8 mg Substanz: 116,5 mg AgCl
$C_{16}H_{20}Cl_2$ Berechnet: 25,07% Cl
Gefunden: 24,89% Cl

Die benzolische Mutterlauge wurde zur Trockne eingeengt und der farblose Rückstand (41,5 g), dessen unscharfer Schmelzpunkt noch auf ein Gemisch hindeutete, mit heißem Aceton ausgezogen: ungelöst blieben 7,2 g vom Smp. 213—215°, also reine Dichlormethylverbindung. Aus der heißen Lösung kristallisierten nach dem Verdünnen mit Wasser farblose Nadeln aus; Menge 30,1 g vom Smp. 89—90°.

Das Filtrat B hinterließ nach dem Vertreiben des Lösungsmittels einen farblosen Rückstand, Menge 85,0 g vom Smp. 75 bis 82°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton wurde das reine Monochlormethyl-octohydroanthracen vom Smp. 91—92° erhalten. Menge 66,5 g.

125,3 mg Substanz: 77,1 mg AgCl

$C_{15}H_{19}Cl$ Berechnet: 15,13% Cl
Gefunden: 15,22% Cl

Das Aceton wurde aus der Mutterlauge weitgehend entfernt; hierbei schied sich aus der wäßrigen Flüssigkeit ein farbloses Öl ab, das beim Erkalten fest wurde. Menge 18 g vom Smp. 53—55°.

Dies Produkt stellte ein Gemisch von Ausgangskohlenwasserstoff und Monochlormethylverbindung dar: es war halogenhaltig und besaß den gleichen Schmelzpunkt wie ein Gemisch aus viel Octohydroanthracen und etwas Monochlormethylverbindung (55 bis 56°).

Der Gesamtumsatz berechnet sich folgendermaßen zu 77,1% :

96,6 g	Mono-chlormethylverbindung . .	51,1%
59,2 g	Di-chlormethylverbindung . .	26,0%
		77,1%

Umsetzung des Monochlormethyl-octohydroanthracens mit Natriummalonester (V).

Zur Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Äthanol wurden nach dem Erkalten 45 g Malonester (1,3 Mol bezogen auf die Monoverbindung) in 50 ccm Äthanol gegeben, und 50 g Monochlormethyl-octohydroanthracen auf einmal zugesetzt: die Reaktionsmasse erwärmte sich schwach. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad (8—10 Minuten) war die Masse gegen Lackmus neutral. Beim Verdünnen mit viel Wasser schied sich ein schwach bräunlich gefärbtes Öl ab, das in Äther aufgenommen und destilliert wurde.

Kp. 0,4 mm 228—232° 65,2 g grünlich-gelbes Öl
Rückstand ca. 4—5 g

30,4 mg Substanz: 82,3 mg CO_2 23,5 mg H_2O

$C_{22}H_{30}O_4$ Berechnet: 73,70% C 8,43% H
Gefunden: 73,84% C 8,65% H

Die Ausbeute an Ester betrug 85,1%.

Verseifung des Esters (VI).

65 g Ester wurden in 100 ccm Äthanol gelöst, die Lösung mit 70 g Ätzkali (7 Mol) in 150 ccm Wasser versetzt und gut umgeschüttelt. Die bräunlich-gelbe Lösung wurde dann $2^1/_2$ Stunden

auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Beim Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser entstand eine Trübung, die ausgeäthert und destilliert wurde.

Kp. 12,5 mm 198—202° ca. 0,5 g

28,6 mg Substanz: 87,4 mg CO_2 24,8 mg H_2O

$C_{17}H_{24}O$ Berechnet: 83,52% C 9,91% H

Gefunden: 83,34% C 9,70% H

In untergeordneter Menge hatte sich also aus der Monochlormethylverbindung und Äthanol (bezw. Natriumäthylat) der entsprechende Äthyläther gebildet.

Aus der alkalischen Lösung fiel beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein amorpher, farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt, gewaschen und bei 110° getrocknet wurde. Ausbeute 53,8 g (98,1% d. Th.). Die Dicarbonsäure schmolz unter Zersetzung bei 202—204°.

29,1 mg Substanz: 76,0 mg CO_2 18,8 mg H_2O

$C_{18}H_{22}O_4$ Berechnet: 71,48% C 7,35% H

Gefunden: 71,23% C 7,23% H

Decarboxylierung (VII).

46 g Dicarbonsäure wurden bei 30 mm im Ölbad langsam auf 205° erhitzt. Die Säure schmolz unter CO_2-Entwicklung langsam zusammen. Die erkaltete, schwach dunkel gefärbte Schmelze (39,3 g = 100% d. Th.) lieferte nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol die Monocarbonsäure in farblosen Nadeln vom Smp. 168°. Ausbeute 36,0 g.

31,7 mg Substanz: 91,6 mg CO_2 24,5 mg H_2O

$C_{17}H_{22}O_2$ Berechnet: 79,02% C 8,60% H

Gefunden: 78,81% C 8,65% H

Keton (VIII).

35 g Monocarbonsäure wurden mit 500 ccm heißer Schwefelsäure (10 : 1) auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 8 Minuten war die Säure mit tief rotbrauner Farbe in Lösung gegangen. Der Kolbeninhalt wurde in Eiswasser gegossen, die grünlich-gelbe, amorphe Abscheidung abgesaugt und gut ausgewaschen. Durch Waschen mit verdünnter Sodalösung wurde noch eventuell vorhandene Säure herausgelöst; Ausbeute an Rohketon 29,6 g (91% d. Th.) vom Smp. 198—199°. Das Keton kristallisierte aus Essigester in hellgelben Nädelchen vom Smp. 199,5°.

30,5 mg Substanz: 94,7 mg CO_2 22,7 mg H_2O

$C_{17}H_{20}O$ Berechnet: 84,92% C 8,41% H

Gefunden: 84,68% C 8,33% H

Derivate des Ketons.

1. Phenylhydrazon: 0,5 g Keton wurden mit 0,25 g Phenylhydrazin (1,1 Mol) gut verrieben, wobei eine geringe Erwärmung auftrat. Die breiige Masse wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, das feste Reaktionsprodukt mit Äthanol ausgezogen, getrocknet und mit Wasser aus der Lösung in heißem Aceton gefällt. Ausbeute 0,35 g vom Smp. 152°.

31,4 mg Substanz: 2,25 ccm N (20°; 747 mm)

$C_{23}H_{26}N_2$ Berechnet: 8,48% N
Gefunden: 8,20% N

2. Oxim: In die Lösung von 6,5 g Keton in 175 ccm heissem Äthanol wurden 4 g Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol) und 5,5 g Bariumcarbonat eingetragen und 5 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erwärmt. Der Kolbeninhalt wurde dann heiß filtriert, der Rückstand mit siedendem Äthanol ausgezogen und das Filtrat, das bereits mit auskristallisiertem Oxim durchsetzt war, zusammen mit den alkoholischen Auszügen nochmals bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fiel das Oxim in farblosen Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 240° lag. Ausbeute 5,2 g (= 75,4% d. Th.).

4,440 mg Substanz: 13,020 mg CO_2 3,247 mg H_2O

$C_{17}H_{21}ON$ Berechnet: 79,95% C 8,31% H
Gefunden: 79,98% C 8,18% H

Das Oxim ist löslich in Aceton, schwerlöslich in Methanol, Äthanol und Ligroin.

2a. Amin: 3 g Oxim wurden in 110 ccm Äthanol suspendiert und 5,5 g Natrium (20 Mol) in die Suspension eingetragen: es setzte eine stürmische Reaktion ein, die Masse erwärmte sich stark und nach etwa 3 Minuten resultierte eine klare Lösung. Diese wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel ein amorpher, farbloser Niederschlag aus. Dieser wurde, nachdem der Alkohol mit Wasserdampf vertrieben war, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Menge 3,2 g vom Smp. 210—215°.

Aus diesem Rohprodukt konnten durch Ausziehen mit siedendem Essigester 1,3 g Keton zurückgewonnen werden. Der farblose, kristalline Rückstand wurde in warmem Äthanol gelöst; auf Zusatz von getrocknetem Äther fiel das reine Chlorhydrat in glänzenden Schuppen vom Smp. 262° aus. Ausbeute 0,9 g.

Durch alkalisches Ausäthern wurden aus 0,8 g Chlorhydrat 0,5 g freie Base gewonnen; die farblosen Kristalle schmolzen zwischen 155—180°. Die Base wurde über ihr Chlorhydrat noch-

mals gereinigt, besaß aber auch dann noch keinen scharfen Schmelzpunkt: Sintern und Zusammenschmelzen 151—152°, klar erst gegen 180°.

32,1 mg Substanz: 99,2 mg CO_2 27,8 mg H_2O
$C_{17}H_{23}N$ Berechnet: 84,57% C 9,62% H
Gefunden: 84,28% C 9,69% H

3. Benzylidenverbindung: 0,5 g Keton wurden in wenigen ccm Äthanol gelöst, die Lösung mit 0,25 g Benzaldehyd (1,1 Mol) und 5 Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Es fiel ein fast farbloser Niederschlag aus, der nach etwa 10 Minuten abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und getrocknet wurde. Menge 0,1 g vom Smp. 248—250°.

Aus dem Filtrat wurden auf Zusatz von weiteren 10 Tropfen Aldehyd und 2 Tropfen verdünnter Natronlauge nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad noch 0,4 g an Rohprodukt erhalten. Die Benzylidenverbindung schmolz nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 256°.

27,1 mg Substanz: 87,4 mg CO_2 17,5 mg H_2O
$C_{24}H_{24}O$ Berechnet: 87,75% C 7,37% H
Gefunden: 87,96% C 7,23% H

4. Salicylidenverbindung: Die warme Lösung von 0,3 g Keton in Äthanol wurde mit 5 Tropfen Salicylaldehyd und 0,5 ccm verdünnter Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der klaren Lösung schieden sich im Laufe einer halben Stunde farblose Kriställchen ab, die nach vorheriger Dunkelfärbung bei 240—241° schmolzen.

23,6 mg Substanz: 72,3 mg CO_2 14,8 mg H_2O
$C_{24}H_{24}O_2$ Berechnet: 83,66% C 7,03% H
Gefunden: 83,55% C 7,02% H

Reduktion des Ketons zum Kohlenwasserstoff (IX).

Zunächst wurden 90 g Zinkspäne mit etwa 5%iger Sublimatlösung amalgamiert. Die amalgamierten Zinkspäne wurden dann in 170 ccm technische Salzsäure (1 : 1) eingetragen und zusammen mit der Lösung von 20 g Keton in 40 ccm Benzol 8 Stunden zu gelindem Sieden erhitzt. Stündlich wurden etwa 10 ccm unverdünnter Säure zugesetzt. Nach dem Erkalten wurde dekantiert, die Zinkspäne mit heißem Benzol ausgezogen und die vereinigten benzolischen Lösungen mit verdünntem Alkali und mit Wasser gewaschen. Das abgedampfte Benzol ließ einen

festen, schwach gelblich gefärbten Rückstand zurück, der bei 0,2 mm destilliert wurde:

1. 210° 15,5 g
2. Rückstand: unbedeutend.

Das Destillat erstarrte zu einem farblosen, kristallinen Produkt vom Smp. 166—168°. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff betrug 82,5%.

29,6 mg Substanz: 97,7 mg CO_2 26,3 mg H_2O
$C_{17}H_{22}$ Berechnet: 90,18% C 9,82% H
Gefunden: 90,02% C 9,94% H

Der Kohlenwasserstoff ist leichtlöslich in: Äthanol, Chloroform, Toluol und Xylol, löslich in heißem: Aceton, Petroläther und Eisessig, schwerlöslich in: Äther, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff.

Die im folgenden beschriebenen Versuche zeigen, daß es auf einfachen Wegen nicht möglich ist, noch einen zweiten hydrierten Ring an das Molekül des Octohydroanthracens anzugliedern.

Chlormethylierung des obigen Kohlenwasserstoffs.

10 g Kohlenwasserstoff (IX), Smp. 166—168°, wurden in 100 ccm Dioxan gelöst und mit 30 ccm Formalin (9 Mol) auf dem Wasserbad erwärmt. Unter kräftigem Turbinieren wurde dann dreizehn Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die Farbe der Reaktionsmasse ging im Laufe der Umsetzung über hellgelb, dunkelgelb, schließlich in gelbrot über. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung 10 mal mit Wasser durchgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und abdestilliert. Der rotbraune Rückstand war in der Kälte zähflüssig und betrug mit den Äther- und Aldehydresten 17 g (A). Beim Versuch etwa 0,5 g von A im Hochvakuum zu destillieren, trat völlige Zersetzung ein.

136,9 mg Substanz: 15,2 mg AgCl
$C_{18}H_{23}Cl$ Berechnet: 12,92% Cl
Gefunden: 2,75% Cl

Unter Zugrundelegung dieses Halogenwertes errechnet man den Umsatz su 11,8% des angewandten Ausgangsprodukts.

Umsetzung von A mit Natriummalonester (XI)

Etwa 16 g des Produkts A wurden in 20 ccm Äthanol gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit einer alkoholischen Lösung von Natriummalonester versetzt bis nach 15 Minuten noch schwach alkalische Reaktion festgestellt werden konnte. Die Flüssigkeit wurde dann mit Wasser verdünnt und die gelbe,

ölige Abscheidung ausgeäthert. Aus der rotbraunen, ätherischen Lösung blieb nach dem Waschen, Trocknen über Magnesiumsulfat und Vertreiben des Lösungsmittels ein dunkelrotes Öl zurück, das im Hochvakuum destilliert wurde.

a. Kp. 0,2 mm 196—200° ca. 3 g fest
b. Rückstand ca. 10 g fest

Das aus Fraktion a. durch Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton erhaltene Produkt war nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem Ausgangskohlenwasserstoff (IX).

Der Rückstand b., der sich nicht ohne Zersetzung destillieren ließ, wurde mehrfach mit siedendem Äthanol ausgezogen. Die vereinigten Auszüge hinterließen nach dem Einengen einen braunen, zähen Rückstand (B); Menge ca. 5 g. Der in Äthanol unlösliche Anteil von 4,2 g war noch halogenhaltig.

Verseifung von B: Die Gesamtmenge von B wurde in 30 ccm Äthanol gelöst und mit 5 g Ätzkali (7 Mol) in 10 ccm Wasser auf dem Wasserbad zum Sieden erwärmt. Nach 4 Stunden wurde die Verseifung als beendet angesehen. Die alkalische Lösung wurde mit Wasser stark verdünnt und die entstandene Trübung ausgeäthert. Beim Ansäuern der wäßrig-alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die Säure als starke Trübung ab; sie wurde in Äther aufgenommen und in der üblichen Weise isoliert: rotbraunes, glasiges Produkt, Menge 2,6 g. Die Säure wurde über ihr leichtlösliches Natriumsalz gereinigt; sie schmolz bei 130° unter Zersetzung.

28,8 mg Substanz: 77,5 mg CO_2 19,0 mg H_2O
$C_{21}H_{26}O_4$ Berechnet: 73,64% C 7,65% H
Gefunden: 73,39% C 7,38% H

Decarboxylierung: 1 g dieser Dicarbonsäure wurde bei 20 mm im Ölbad langsam auf 170° erhitzt. Oberhalb 135° zeigte die dunkle Schmelze Blasenbildung. Das glasige Rohprodukt (0,85 g) wurde aus verdünntem Alkali umgefällt; die Säure schmolz zwischen 170—180° unter Zersetzung.

Eine Cyclisierung dieser Monocarbonsäure mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration erwies sich als nicht möglich.

Nachdem sich dieser Weg als ungangbar erwiesen hatte, machte ich noch den Versuch, den doppelten Ringschluß gleichzeitig zu erreichen.

Umsetzung von 9,10-Dichlormethyl-octohydroanthracen mit Natriummethyl-malonester (XIV).

8,1 g Dichlormethylverbindung, Smp. 216—218°, wurden in der Kälte in eine alkoholische Lösung von Natriummethylmalonester — 10,1 g Methylmalonester[14]) (2,2 Mol) waren in der erkalteten Lösung von 1,32 g Natrium (2 Mol) in 25 ccm Äthanol gelöst — eingetragen. Nach $1^1/_2$-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad reagierte die Reaktionsmasse neutral. Jetzt wurde mit Wasser (ca. 500 ccm) verdünnt, die gelbe, ölige Abscheidung ausgeäthert und von einem breiigen, unlöslichen Anteil getrennt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Äther abdestilliert: es blieb ein hellgelbes Öl zurück, das bei 0° halbfest war und beim Verreiben mit Petroläther in ein farbloses, kristallines Produkt überging. Ausbeute 5,5 g Ester (34,3% d. Th.) vom Smp. 87-88°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich den reinen Ester vom Smp. 91°.

23,9 mg Substanz : 60,2 mg CO_2 17,9 mg H_2O
$C_{32}H_{46}O_8$ Berechnet: 68,77% C 8,31% H
Gefunden: 68,70% C 8,38% H

Verseifung des Esters (XV).

Die Lösung von 2 g Ester in einigen ccm Äthanol wurde mit 3 g Ätzkali (15 Mol) in 7 ccm Wasser versetzt und homogenisiert. Die klare Lösung wurde dann 35 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser blieb die Lösung klar, und auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fiel die Säure als farbloses, amorphes Produkt aus. Menge 1,6 g (100% d. Th.). Die Tetracarbonsäure schmolz bei 214—215° unter Zersetzung.

24,2 mg Substanz: 57,0 mg CO_2 15,6 mg H_2O
$C_{24}H_{30}O_8$ Berechnet: 64,54% C 6,77% H
Gefunden: 64,24% C 7,21% H

Die Tetracarbonsäure ist löslich in: Methanol, Äthanol, Aceton und unlöslich in: Chloroform, Toluol und Xylol.

Decarboxylierung: 1 g Tetracarbonsäure wurde bei 11 mm im Ölbad langsam auf 150° erhitzt. Oberhalb 145° begann die Säure unter CO_2-Entwicklung zusammenzuschmelzen. Die Schmelze war nach dem Erkalten hellbraun gefärbt; Menge 0,75 g (99% d. Th.) vom Smp. 252—258°. Aus verdünntem Al-

[14]) Dargestellt nach den Angaben von Conrad und Bischoff, A. **204**, 146 (1880).

kohol kristallisierte die Dicarbonsäure in farblosen Kristallen vom Smp. 259—261°.

27,0 mg Substanz: 72,6 mg CO_2 20,6 mg H_2O
$C_{22}H_{30}O_4$ Berechnet: 73,69% C 8,44% H
Gefunden: 73,34% C 8,54% H

Diese Dicarbonsäure konnte mit verschieden konzentrierter Schwefelsäure weder zum doppelten noch zum einfachen Ringschluß gebracht werden; in allen Fällen wurde das in verdünntem Alkali lösliche Ausgangsprodukt vom Smp. 261—262° zurückgewonnen.

B. Brommethylierung.

15 g Octohydroanthracen, Smp. 71—72°, wurden mit 48 g Formalin (7,5 Mol) unter Turbinieren auf dem Wasserbad erwärmt und in die ölige Suspension während 6 Stunden Bromwasserstoffgas eingeleitet. Das Reaktionsprodukt war in der Wärme äußerst dickflüssig und nach dem Erkalten fest. Die wäßrig-saure Flüssigkeit wurde abgegossen und das feste Produkt in Methylenchlorid gelöst, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt (ca. 27 g) wurde mit Petroläther gut verrieben, der ungelöste Anteil (A) abgesaugt und mit Petroläther gewaschen (Filtrat B).

Der Anteil A lieferte nach dem Trocknen 11,8 g eines farblosen Produkts vom Smp. 198—201°. Die reine Dibrommethylverbindung kristallisierte aus Benzol in farblosen Blättchen vom Smp. 204°.

57,5 mg Substanz: 57,3 mg AgBr
$C_{16}H_{20}Br_2$ Berechnet: 42,96% Br
Gefunden: 42,41% Br

Aus dem Filtrat B blieb nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein schwach gelblich gefärbtes Öl zurück, das beim Erkalten erstarrte; Menge 13,8 g vom Smp. 86—92°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton wurde das reine Monobrommethyl-octohydroanthracen vom Smp. 93—96° erhalten.

89,8 mg Substanz: 60,8 mg AgBr
$C_{15}H_{19}Br$ Berechnet: 28,64% Br
Gefunden: 28,81% Br

Aus 15 g Kohlenwasserstoff wurden an Rohprodukten erhalten:

13,8 g Monobrommethylverbindung . . .	61,0%
11,8 g Dibrommethylverbindung . . .	38,5%
	99,5%

Bei der Brommethylierung hatte sich also das Ausgangsprodukt restlos umgesetzt.

IV. Versuche mit Fluoranthen.

A. Chlormethylierung.

100 g gepulvertes Fluoranthen, Smp. 114—115°, wurden in 200 ccm Dioxan auf dem Wasserbad gelöst und die klare grünlich-gelb gefärbte Lösung mit 290 g Formalin (7,5 Mol) versetzt: der Kohlenwasserstoff fiel als dicker Niederschlag aus, ging aber beim Erwärmen nach kurzer Zeit bis auf eine geringe Trübung wieder in Lösung. Unter kräftigem Rühren wurde 7 Stunden Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, die wäßrig-saure Flüssigkeit von dem zähen, grau-grünen Reaktionsprodukt abgegossen und die beim Verdünnen entstandene Trübung ausgeäthert (ätherische Lösung A). Das zähe Produkt ging beim Verreiben mit Äther in ein graues Pulver über, das abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde (Filtrat B). Ausbeute 35,5 g vom Smp. 138 bis 141°.

Das Rohprodukt wurde in Aceton gelöst und heiß von einer minimalen Verunreinigung (< 0,5 g) filtriert. Aus dieser Lösung kristallisierte die Mono-chlormethylverbindung in grauen Blättchen vom Smp. 158—159° aus. Menge 24,2 g.

154,2 mg Substanz: 88,1 mg AgCl
$C_{17}H_{11}Cl$ Berechnet: 14,17% Cl
Gefunden: 14,13% Cl

Die reine Chlormethylverbindung ist löslich in Benzol und heißem Aceton, schwerlöslich in Petroläther.

Aus der Mutterlauge konnten durch Verdünnen mit Wasser noch 6 g Monochlormethyl-fluoranthen gewonnen werden. Dann wurde das organische Lösungsmittel dieses Filtrats auf dem Wasserbad bei geringem Unterdruck weitgehend abdestilliert: hierbei schied sich aus der wäßrigen Flüssigkeit ein braunes Öl ab, das während des Abkühlens fest wurde; Menge ca. 4 g vom Smp. 65—72°. In diesem Produkt, das halogenhaltig war, lag offenbar ein Gemisch von Ausgangskohlenwasserstoff und Monochlormethylverbindung vor, das sich aber durch Umkristallisieren nicht trennen ließ.

Die vereinigten ätherischen Lösungen A und B wurden mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein dunkelbraunes, äußerst dickflüssiges Öl (C) zurück, das fest wurde, aber noch etwas zähe war. Menge ca. 75 g.

Reduktion des Monochlormethylfluoranthens.

Die Lösung von 1 g Monochlormethylverbindung, Smp. 158 bis 159°, in 5 ccm Benzol wurde mit 1,5 g Zinkstaub und 2 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Wasser unter Rückfluß und Turbinieren 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde vom Zinkstaub abgegossen, dieser mit heißem Benzol ausgezogen und die vereinigten Flüssigkeiten ausgeäthert. Die ätherisch-benzolische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand war halogenfrei und fest.

Kp. 0,75 mm 184—186° 0,65 g
Rückstand ca. 0,2 g dunkel

Das grünlich fluoreszierende Destillat erstarrte langsam, Smp. 55—61°. Das reine Mono-methylfluoranthen (XL) kristallisierte aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Smp. 60—63°. Menge ca. 0,5 g.

24,4 mg Substanz: 84,4 mg CO_2 11,9 mg H_2O
$C_{17}H_{12}$ Berechnet: 94,40% C 5,60% H
Gefunden: 94,34% C 5,46% H

Der Kohlenwasserstoff war nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit dem von Herrn Cramer auf anderem Wege erhaltenen 4-Methylfluoranthen.

Umsetzung von 4-Chlormethylfluoranthen mit Diäthylamin (XLI).

2 g Monochlormethylverbindung wurden mit 15 ccm Diäthylamin 3 Stunden auf dem Wasserbad zu schwachem Sieden erwärmt. Die Reaktionsmasse wurde dann mit Wasser verdünnt und angesäuert: es fiel das in kaltem Wasser schwerlösliche Chlorhydrat aus. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wurde eine klare Lösung erhalten, aus der durch alkalisches Ausäthern etwa 2,5 g Base als dunkelbraunes Öl erhalten wurden.

Kp. 0,7 mm 230—232° 1,9 g gelbes Öl
Rückstand ca. 0,2 g (dunkel)
26,7 mg Substanz: 1,15 ccm N (18°; 752 mm)
$C_{21}H_{21}N$ Berechnet: 4,88% N
Gefunden: 5,00% N

4-Brommethylfluoranthen (XLII).

3 g dieser Base wurden mit 1,3 g Bromcyan (1,2 Mol) versetzt. Unter starker Erwärmung ging das Bromcyan in Lösung, die beim Erkalten zu einem gelben Produkt erstarrte. Es wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und in der Kälte aus-

geäthert. Die gelbe Lösung wurde mit stark verdünnter Säure und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der gelbe Rückstand (ätherfeucht ca. 3 g) ließ sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren.

Kp. 0,4 mm	um 220°	2,5 g
	Rückstand ca.	0,3 g

Das grünlich-gelbe Destillat erstarrte kristallin und lieferte nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Aceton das reine 4-Brommethyl-fluoranthen in gelbstichigen Blättchen vom Smp. 143—144°.

130,8 mg Substanz: 83,0 mg AgBr
$C_{17}H_{11}Br$ Berechnet: 27,08% Br
Gefunden: 27,03% Br

Das 4-Brommethyl-fluoranthen ist löslich in: Äther, Äthanol, Aceton und Benzol, schwerlöslich in Petroläther.

Es wurde als Trimethylaminverbindung charakterisiert. Die erkaltete benzolische Lösung wurde mit einer etwa 10%igen ätherischen Trimethylaminlösung versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach 10 Minuten hatte sich ein dicker, hellgelber Niederschlag gebildet, der nach 4 Stunden abgesaugt und getrocknet wurde.

Die Trimethylaminverbindung wurde durch Umfällen aus Äthanol-Äther gereinigt. Das farblose, amorphe Pulver schmolz bei 226—227°.

71,7 mg Substanz: 37,8 mg AgBr
$C_{20}H_{20}NBr$ Berechnet: 22,57% Br
Gefunden: 22,42% Br

Umsetzung des in Äther löslichen Anteils C mit Diäthylamin.

50 g des zähen Produkts C — s. S. 47 — wurden mit 105 ccm Diäthylamin unter Rückfluß über Nacht auf dem Wasserbad zu gelindem Sieden erwärmt. Die Reaktionsmasse wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und angesäuert. Ein hellbrauner, fester Anteil war auch bei Wasserbadtemperatur unlöslich und wurde abgetrennt; Menge 22,0 g vom Smp. 108—114°. Eine Probe erwies sich nach dem Umkristallisieren aus Äthanol als Fluoranthen.

Es wurden also 33% Kohlenwasserstoff zurückgewonnen.

Aus dem salzsauren Filtrat wurden durch alkalisches Ausäthern 26 g Base erhalten. Die Destillation ergab:

Kp. 0,2 mm	230—232°	Hauptmenge	23,0 g rotbraunes Öl (D)
	232—250°	wenig	
	Rückstand ca.	2 g	dunkel, verharzt

Analyse des rotbraunen Öls:

3,608 mg Substanz: 0,172 ccm N (19°; 749 mm)

$C_{21}H_{21}N$	Berechnet:	4,87% N
$C_{26}H_{32}N_2$	Berechnet:	7,52% N
	Gefunden:	5,49% N

Das Produkt C bestand also im wesentlichen aus Monochlormethyl-fluoranthen, dem nur in geringer Menge eine Dichlormethylverbindung beigemengt war. Diese Monochlormethylverbindung dürfte, da sie im Gegensatz zu dem 4-Chlormethyl-fluoranthen in Äther löslich war, ein Isomeres darstellen.

Bromcyanspaltung des Basengemisches (D).

2 g des Basengemisches wurden mit 1,3 g Bromcyan versetzt, das unter starker Erwärmung in Lösung ging. Die flüssige, dunkelrote Masse wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit verdünnter Schwefelsäure verrieben und ausgeäthert. Ein äußerst zäher Anteil blieb ungelöst. Die gelbe, ätherische Lösung wurde mit verdünnter Säure und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es blieb ein halbfestes, bräunlich-gelbes Produkt zurück; Menge 1 g. Beim Versuch, einen Teil desselben im Hochvakuum zu destillieren, trat völlige Zersetzung ein.

Trimethylaminverbindung: 0,2 g von obigem brommethylierten Fluoranthen wurden in Benzol gelöst und mit 1,7 ccm einer ca. 10%igen ätherischen Trimethylaminlösung versetzt. Aus der klaren Lösung schied sich nach kurzem Stehen ein flockiger, hellgelber Niederschlag ab, der scharf abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde; Smp. 125—187°.

81,1 mg Substanz: 44,6 mg AgBr

$C_{20}H_{20}NBr$	Berechnet:	22,57% Br
$C_{24}H_{30}N_2Br_2$	Berechnet:	31,57% Br
	Gefunden:	23,40% Br

Dieser Bromgehalt bildet einen weiteren Beweis dafür, daß es sich bei dem zähen, in Äther löslichen Produkt C — s. S. 47 — um ein Gemisch aus viel Monochlormethyl- und nur ganz wenig Dichlormethyl-fluoranthen handelt.

Fluoranthylessigsäurenitril (XLVI).

20 g 4-Chlormethyl-fluoranthen, Smp. 158—159°, wurden mit 170 ccm Aceton auf dem Wasserbad erwärmt, wobei ca. 80% des Ausgangsprodukts in Lösung gingen. Dann wurden 13 g Kaliumcyanid (2,5 Mol) in 60 ccm Wasser zugesetzt, gut umgeschüttelt und die Masse 17 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein hellgelber, flockiger Niederschlag

aus, der zusammen mit dem bereits ausgeschiedenen, halogenfreien Reaktionsprodukt abgesaugt, gut ausgewaschen und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad getrocknet wurde. Das pulvrige, aber dennoch wasserhaltige Rohprodukt (A = 39 g) schmolz zwischen 146 und 157°.

2 g von A wurden bei 0,7 mm destilliert (beim Erhitzen entwich zunächst etwa 1 g Wasser):

1. um 240° 0,6 g
2. Rückstand ca. 0,3 g dunkel und fest

Das Destillat erstarrte zu einem hellgelben, kristallinen Produkt, das durch Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton das Nitril in hellgelben Blättchen vom Smp. 155—159° lieferte.

30,2 mg Substanz: 1,45 ccm N (19°; 759 mm)

$C_{18}H_{11}N$ Berechnet: 5,81% N
Gefunden: 5,61% N

Das Rohprodukt A — noch 37 g — wurde mit siedendem Aceton ausgezogen, vom Ungelösten (B) filtriert und das heiße Filtrat mit Wasser verdünnt. Beim Erkalten fiel das Nitril in derben, braunen Kristallen vom Smp. 150—152° aus. Menge 6,6 g. — Aus der Mutterlauge wurden durch teilweises Abdampfen des organischen Lösungsmittels noch weitere 3,6 g Nitril gewonnen.

Der in heißem Aceton unlösliche Anteil B betrug nach dem Trocknen 5,4 g vom Smp. 227—231°. Das graue Produkt war N-haltig (4,08% N).

Zusammen wurden 10,8 g Nitril (56,1% d. Th.) erhalten.

Fluoranthylessigsäure (XLVII).

3,6 g Nitril wurden mit 60 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr 7 Stunden auf 110° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde dann alkalisch gemacht und ein geringer bräunlicher Rückstand abfiltriert. Aus dem alkalischen Filtrat fiel beim Ansäuern ein flokkiger, grauer Niederschlag aus, der scharf abgesaugt und getrocknet wurde. Ausbeute 3,5 g (90% d. Th.) vom Smp. 227 bis 229°.

27,6 mg Substanz: 83,8 mg CO_2 11,4 mg H_2O

$C_{18}H_{12}O_2$ Berechnet: 83,05% C 4,65% H
Gefunden: 82,81% C 4,62% H

Die Fluoranthylessigsäure ist löslich in Äthanol, Aceton (mit grünlicher Fluorescenz), Benzol und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

Fluoranthylessigsäurechlorid. (XLVIII).

3 g Fluoranthylessigsäure wurden mit 12 ccm Thionylchlorid auf dem schwach siedenden Wasserbad erwärmt; die Re-

aktion setzte unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach 5 Stunden erhielt ich eine klare, dunkelbraune Lösung, die noch eine Stunde gelinde erwärmt wurde. Dann wurde das überschüssige Thionylchlorid bei geringem Unterdruck vertrieben, der dunkle, kristalline Rückstand in wenig Benzol gelöst und diese Lösung im Vakuumexsiccator eindampfen lassen. Das Säurechlorid wurde durch Abpressen auf Ton von den letzten Spuren des Lösungsmittels befreit. Ausbeute 2,4 g vom Smp. 130—133°.

27,9 mg Substanz: 79,5 mg CO_2 10,0 mg H_2O
$C_{18}H_{11}OCl$ Berechnet: 77,56% C 3,99% H
Gefunden: 77,71% C 4,01% H

Ringschlußversuche.

1. In die heiße, dunkelbraune Lösung von 1 g Säurechlorid in 5 ccm Nitrobenzol wurde 1 g Aluminiumchlorid in 2 Portionen eingetragen. Es wurde nur eine vorübergehende Chlorwasserstoffentwicklung beobachtet. Die Reaktionsmasse wurde noch 1,5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit 100 ccm Eiswasser zersetzt. Nach Zugabe von 3 ccm konz. Salzsäure wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf überdestilliert und der feste, braune Rückstand abgesaugt. Menge 1,1 g. Das Produkt hatte keinen Schmelzpunkt, hinterließ einen hellen Glührückstand und war weder in heißem verdünntem Alkali noch in irgendeinem organischen Lösungsmittel löslich.

2. 0,5 g Säurechlorid wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und in die kalte Lösung 0,5 g Aluminiumchlorid eingetragen. Auch bei Wasserbadtemperatur war keine Umsetzung festzustellen. Der Kolbeninhalt wurde mit Eiswasser zersetzt, einige ccm konz. Salzsäure zugegeben und der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf entfernt. Der feste, graue Rückstand wurde abgesaugt, mit verdünnter Sodalösung innig verrieben und vom Ungelösten abfiltriert. Der in verdünntem Alkali unlösliche Anteil — ca. 50 mg — hatte keinen Schmelzpunkt und hinterließ einen Glührückstand. Aus dem sodaalkalischen Filtrat wurden 0,3 g Fluoranthylessigsäure, Smp. 228—231°, gewonnen.

3. In die Suspension von 1 g Aluminiumchlorid in 7 ccm Phosphortrichlorid wurden 0,3 g Fluoranthylessigsäure auf einmal eingetragen. Weder bei Zimmertemperatur noch auf dem Wasserbad trat eine Reaktion ein. Die Masse wurde mit Eiswasser zersetzt und das Ausgangsprodukt zurückgewonnen.

Chlormethylierung von 4-Chlormethylfluoranthen.

Die braune Lösung von 6 g Chlormethylfluoranthen in 30 ccm Dioxan wurde mit 14,5 g Formalin (7,5 Mol) auf dem Wasserbad erwärmt und unter Turbinieren 6 Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde der feste Anteil abgesaugt (Filtrat A) und auf Ton gebracht; Menge 5,2 g vom Smp. 154—156°. Dieser Stoff ist identisch mit dem Ausgangsprodukt.

Das Filtrat A wurde mit Wasser stark verdünnt und der amorphe, hellgraue Niederschlag abgesaugt; Menge etwa 1 g vom Smp. 105—160°. Neben weiterem unverändertem Ausgangsmaterial (0,5 g) konnte aus diesem Produkt trotz mehrfachen Umkristallisierens aus verdünntem Alkohol keine reine Dichlormethylverbindung erhalten werden. Menge 0,3 g vom Smp. 107 bis 115°.

77,7 mg Substanz: 50,8 mg AgCl

$C_{17}H_{11}Cl$	Berechnet:	14,17% Cl
$C_{18}H_{12}Cl_2$	Berechnet:	23,74% Cl
	Gefunden:	16,17% Cl

B. Brommethylierung.

Die Lösung von 10 g Fluoranthen in 30 ccm Dioxan wurde mit 29 g Formalin (7,5 Mol) auf dem Wasserbad erwärmt und unter kräftigem Rühren 6 Stunden lang Bromwasserstoffgas eingeleitet. Die olivgrüne Reaktionsmasse färbte sich im Laufe der Umsetzung braun. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser verdünnt, das zähe, olivgrüne Reaktionsprodukt (A) abgesaugt und das Filtrat, aus dem sich einige schwere, dunkle Öltropfen ausgeschieden hatten, ausgeäthert (ätherische Lösung B).

Das zähe Rohprodukt ging beim Verreiben mit Äther in ein olivgrünes Pulver (C) über. Menge 13,5 g, Smp. 161—169°.

Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingeengt und stehen gelassen. Es schied sich ein hellgelbes Produkt (D) ab; Menge 3,4 g vom Smp. 108 bis 130°.

Das ätherische Filtrat von D wurde mit der Lösung B vereinigt und der Äther restlos abdestilliert; es blieb ein braunes Öl zurück, das destilliert wurde.

Kp. 755 mm a. 140—200° ca. 1,5 g
b. 208—212° 3,8 g gelbliches Öl, das an der Luft Nebel bildet

Kp. 48 mm c. 140—180° ca. 1 g hellgelbes Öl
d. 180—222° ca. 2 g hellgelbes Öl
Rückstand: gering.

Analyse der Fraktion b:

135,1 mg Substanz: 215,9 mg AgBr

Dibromtrioxymethylen:

$C_3H_6O_2Br_2$ Berechnet: 68,4% Br
Gefunden: 68,0% Br

Analyse der Fraktion c:

131,6 mg Substanz: 182,9 mg AgBr
Gefunden: 59,14% Br

Analyse der Fraktion d:

150,3 mg Substanz: 175,9 mg AgBr
Gefunden: 49,8% Br

Fraktion a. dürfte im wesentlichen wohl aus dem Dibrommethyläther — Kp. 760 mm 152° — bestehen, den Fraktionen b., c. und d. liegen sicher bromierte Polyoxymethylene verschiedener Molekulargröße zu Grunde. Es sei in diesem Zusammenhang auf eine Arbeit von Litterscheid und Thimme[15]): Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf wäßrige Formaldehydlösung und Trioxymethylen, hingewiesen.

Das Rohprodukt C wurde mit etwa 70 ccm heißem Benzol ausgezogen (Lösung E), der schwerer lösliche Anteil — 1,5 g — nochmals mit heißem Benzol behandelt, von einem geringen noch verbliebenen Rückstand (0,3 g) filtriert und das Filtrat bei 0° erkalten lassen. Es schieden sich olivgrüne Nädelchen (F) vom Smp. 208—210° ab; Menge 1 g.

98,4 mg Substanz: 95,3 mg AgBr

$C_{18}H_{12}Br_2$ Berechnet: 41,20% Br
Gefunden: 41,21% Br

Aus dem benzolischen Auszug E fiel bei 0° ein amorphes, olivgrünes Pulver (G) aus; Menge 3,4 g, Smp. 170—188°.

Die vereinigten Mutterlaugen von F und G wurden auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingeengt und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen: es fiel ein amorphes, gelbes Produkt aus. Menge ca. 7 g vom Smp. 123—145° (H).

Das Produkt G, Smp. 170—188°, wurde mit wenig heißem Benzol ausgezogen (Lösung I), der ungelöste Anteil — 2,1 g vom Smp. 200—204° — zweimal aus der gerade ausreichenden Menge siedenden Benzols umkristallisiert; Menge 1,2 g vom Smp. 208 bis

---

[15]) A. **334**, 1 (1904).

209°. Die olivgrünen Nädelchen waren identisch mit dem in Produkt F erhaltenen Dibrommethyl-fluoranthen.

Diese Mutterlaugen wurden zusammen mit dem benzolischen Auszug I weitgehend eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte hatte sich ein amorphes, gelbes Produkt abgeschieden; Menge 1,5 g vom Smp. 164—178°.

Aus dem Produkt H konnte keine einheitliche Brommethylverbindung isoliert werden; es wurde lediglich in die folgenden Anteile getrennt:

H a. 0,9 g Smp. 114—121°
b. 2,2 g Smp. 128—138°,
c. 1,4 g Smp. 140—150°,
d. 1,5 g Smp. 146—163°.

Analyse von a:
77,1 mg Substanz: 73,6 mg AgBr
$C_{18}H_{12}Br_2$ Berechnet: 41,20% Br
Gefunden: 40,62% Br

Analyse von b:
85,4 mg Substanz: 81,7 mg AgBr
$C_{18}H_{12}Br_2$ Berechnet: 41,20% Br
Gefunden: 40,71% Br

Analyse von d:
76,2 mg Substanz: 77,8 mg AgBr
$C_{18}H_{12}Br_2$ Berechnet: 41,20% Br
$C_{19}H_{13}Br_3$ Berechnet: 49,86% Br
Gefunden: 43,45% Br

Da beim Aufarbeiten kein Ausgangsprodukt zurückgewonnen wurde, war also ein restloser Umsatz erfolgt.

4,11-Dimethylfluoranthen.

1,8 g Dibrommethyl-fluoranthen, Smp. 208—210°, in 25 ccm Benzol wurden mit 3 g Zinkstaub und 4 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser unter Turbinieren 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde die halogenfreie Benzolschicht in Äther aufgenommen und der Zinkstaub mit siedendem Benzol ausgezogen. Die vereinigten Lösungen wurden mit verdünnter Säure und mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert. Es blieben 0,7 g Kohlenwasserstoff vom Smp. 90—102° zurück.

Der Schmelzpunkt des dreimal aus verdünntem Alkohol umkristallisierten Dimethylfluoranthens lag bei 109—111°.

3,272 mg Substanz: 11,27 mg CO_2 1,76 mg H_2O
$C_{18}H_{14}$ Berechnet: 93,90% C 6,10% H
Gefunden: 93,94% C 6,02% H

Dieser Kohlenwasserstoff hatte denselben Schmelzpunkt wie das von Herrn Professor v. Braun und Herrn Dr. Anton synthetisierte 4,11-Dimethylfluoranthen.

V. Versuche mit Anthracen.

A. Chlormethylierung.

Als am geeignetsten erwiesen sich für die Chlormethylierung des Anthracens die folgenden Bedingungen:

In die Suspension von 10 g Anthracen in 30 ccm Dioxan und 33,5 g Formalin (7,5 Mol) wurde bei 0° unter Turbinieren Salzsäuregas eingeleitet. Nachdem die Reaktionsmasse mit Chlorwasserstoff gesättigt war (4 bis 5 Stunden), wurde die Umsetzung bei Zimmertemperatur fortgesetzt. Nach 12 Stunden wurde die breiige, citronengelbe Masse mit Wasser verdünnt, abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen mit siedendem Chloroform ausgezogen. Das 9,10-Dichlormethylanthracen (LV) stellt ein citronengelbes Pulver dar, das in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist und keinen Schmelzpunkt hat. Ausbeute 11,5 g (= 74,2% d. Th.).

102,3 mg Substanz: 106,0 mg AgCl
$C_{16}H_{12}Cl_2$ Berechnet: 25,80% Cl
Gefunden: 25,63% Cl

Es wurde festgestellt, daß das meso-Dichlormethylanthracen für die Umsetzungen mit Natriummalonester und Kaliumcyanid nicht sehr geeignet war. Aussichtsreicher erschien es mir, die entsprechende Brommethylverbindung als Ausgangsstoff für meine Versuche zu wählen.

B. Brommethylierung.

35,6 g Anthracen wurden mit 200 ccm Dioxan auf dem Wasserbad erwärmt und schnell in Eiswasser abgekühlt: der gelöste Anteil — etwa ein Drittel des Ausgangsprodukts — fiel als feinstes Pulver wieder aus. Nach Zugabe von 150 g Formalin (10 Mol) wurde in die — in Eiswasser gekühlte — Reaktions-

masse Bromwasserstoffgas eingeleitet. Die Masse färbte sich bald grünlich-gelb. Die Umsetzung blieb 12 Stunden im Gange; während der beiden letzten Stunden wurde auf nicht siedendem Wasserbad gearbeitet. Die grünstichige Reaktionsmasse wurde mit Wasser verdünnt und in der gleichen Weise wie bei der Chlormethylierung aufgearbeitet. Ausbeute 62,0 g (83,1% d. Th.).

Das grünlich-gelbe Pulver war ebenfalls nahezu unlöslich in organischen Lösungsmitteln und hatte keinen Schmelzpunkt.

89,6 mg Substanz: 92,1 mg AgBr
$C_{16}H_{12}Br_2$ Berechnet: 43,91% Br
Gefunden: 43,74% Br

Dinitril (LVI).

Die Suspension von 50 g meso-Dibrommethyl-anthracen in 300 ccm Aceton wurde mit 27 g Kaliumcyanid (3 Mol) in 60 ccm Wasser homogenisiert und auf dem Wasserbad unter Turbinieren — um das lästige Stoßen zu vermeiden — 10 Stunden zu gelindem Sieden erwärmt. Die Reaktionsmasse wurde dann mit 1 Liter Wasser verdünnt, das bräunliche Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und auf Ton getrocknet. Rohausbeute 35 g (= 99,5% d. Th.) vom Smp. 296—310°.

Das Rohprodukt wurde mit siedendem Tetralin ausgezogen; ungelöst blieb ein dunkler Anteil von etwa 2,5 g. Aus der heißen Lösung kristallisierte das Dinitril in gelben Kristallen vom Smp. 326—328°. Menge 20 g.

25,8 mg Substanz: 2,40 ccm N (21°; 754 mm)
$C_{18}H_{12}N_2$ Berechnet: 10,93% N
Gefunden: 10,71% N

Die Mutterlauge wurde im Vakuum weitgehend eingeengt: aus dem tief dunkel gefärbten, öligen Rückstand schied sich trotz wochenlangen Stehens kein festes Produkt mehr ab.

Verseifung des Dinitrils (LVII).

Durch Vorversuche war festgestellt worden, daß man die Verseifung dieses Nitrils am zweckmäßigsten bei 100° ausführt, wodurch die Dauer der Verseifung allerdings wesentlich erhöht wird.

8 g Dinitril wurden mit 160 ccm konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr 120 Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der dunkel gefärbte Rohrinhalt mit Wasser stark verdünnt, abgesaugt, der Rückstand mit Sodalösung innig verrieben und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

Ein dunkler Anteil blieb ungelöst und wurde abfiltriert; Menge 2,4 g. Dies Produkt war N-frei, bei 350° noch nicht geschmolzen und hinterließ keinen Glührückstand.

Aus dem alkalischen gelben Filtrat, das in größerer Verdünnung stark violette Fluorescenz zeigte, fiel beim Ansäuern ein amorpher, hellgelber Niederschlag aus, der nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen auf dem Filter 5,2 g Dicarbonsäure (=56,6% d. Th.) lieferte. Der Zersetzungspunkt lag bei 330°.

25,4 mg Substanz: 71,4 mg CO_2 13,1 mg H_2O
$C_{18}H_{14}O_4$ Berechnet: 73,47% C 4,80% H
Gefunden: 76,67% C 5,77% H

Die Säure wurde über ihren Äthylester gereinigt.

meso-Anthracyldiessigsäure-diäthylester (LVIII).

5 g Dicarbonsäure wurden in 100 ccm Äthanol suspendiert und bei Wasserbadtemperatur trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach einer halben Stunde war die Umsetzung beendet. Die klare, dunkelbraune Lösung wurde auf Eis gegossen, die hellgelbe Abscheidung abgesaugt (5,5 g Rohprodukt nach dem Trocknen), mit verdünntem Alkali angepastet, wieder abgesaugt, gut ausgewaschen und getrocknet. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der reine Äthylester in langen, gelben Nadeln vom Smp. 166—167° erhalten. Menge 2,9 g (=48,7% d. Th.).

32,3 mg Substanz: 89,8 mg CO_2 19,6 mg H_2O
$C_{22}H_{22}O_4$ Berechnet: 75,39% C 6,34% H
Gefunden: 75,84% C 6,79% H

meso-Anthracyldiessigsäure (LVII).

Die Lösung von 2,8 g Diäthylester in 60 ccm Äthanol wurde mit 9,1 g Kaliumhydroxyd (10 Mol) in 15 ccm Wasser 3 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser blieb die bräunliche Lösung klar, es trat nur eine intensive violette Fluorescenz auf. Auf Zusatz von verdünnter Säure fiel ein amorpher, hellgelber Niederschlag aus, der abgesaugt, gewaschen und auf dem Filter getrocknet wurde. Ausbeute 2,35 g = 100% d. Th. Die reine meso-Anthracyldiessigsäure schmolz bei 354—356° unter Zersetzung.

26,1 mg Substanz: 70,4 mg CO_2 11,7 mg H_2O
$C_{18}H_{14}O_4$ Berechnet: 73,47% C 4,80% H
Gefunden: 73,56% C 5,01% H

Ringschluß versuch.

1,5 g meso-Anthracyldiessigsäure wurden auf einmal zu der auf dem Wasserbad erwärmten Suspension von 1,5 g Aluminiumchlorid in 35 ccm Phosphortrichlorid gegeben. Die Säure blieb ungelöst, eine Chlorwasserstoffentwicklung wurde nicht beobachtet, nur die Reaktionsflüssigkeit nahm während der 5-stündigen Umsetzungsdauer einen weinroten Farbton an. Der Kolbeninhalt wurde mit Eis zersetzt, die feste, gelbliche Abscheidung filtriert, gut gewaschen und mit warmer Sodalösung behandelt: bis auf einen minimalen Rest ging alles in Lösung. Aus der sodaalkalischen Lösung wurden 1,3 g Säure gewonnen, deren Zersetzungspunkt bei 330° lag.

Die Säure wurde zur Charakteristik in ihren Äthylester übergeführt. Dieser Ester stellte lange, goldgelbe Nadeln vom Smp. 165—167° dar, die nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch waren mit dem meso-Anthracyldiessigsäurediäthylester (LVIII).

31,3 mg Substanz: 86,0 mg CO_2 16,8 mg H_2O
$C_{22}H_{22}O_4$ Berechnet: 75,39% C 6,34% H
Gefunden: 74,93% C 6,01% H

Versuche mit Anthracenderivaten.

Chlormethylierung von α-Methylanthracen.

10 g α-Methylanthracen vom Smp. 85—87°, dargestellt aus Phtalsäureanhydrid und p-Chlortoluol nach Heller u. Schülke[16]), Ullmann und Minajeff[17]) und v. Braun und Bayer[18]), wurden in 30 ccm heißem Dioxan gelöst, die braune Lösung mit 32 g Formalin (7,5 Mol) versetzt — wobei der Kohlenwasserstoff in feinverteilter Form wieder ausfiel — und bei 0° unter Turbinieren Salzsäuregas eingeleitet. Die Umsetzung blieb 12 Stunden im Gange; die Reaktionsmasse färbte sich im Laufe dieser Zeit citronengelb. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser verdünnt und die wäßrig-saure Flüssigkeit von dem gelb-grünlichen und halbfesten Bodenkörper abgegossen. Dieser lieferte nach dem Verreiben mit Äther (ätherische Lösung A) ein olivgrünes Pulver vom Smp. 151—155°. Ausbeute 3,3 g.

77,4 mg Substanz: 47,8 mg AgCl
$C_{16}H_{13}Cl$ Berechnet: 14,75% Cl
Gefunden: 15,27% Cl

---

[16]) B. **41**, 3634 (1908).
[17]) B. **45**, 687 (1912).
[18]) B. **59**, 915 (1926).

Die geringe Menge an Dichlormethylverbindung, die diesem Produkt beigemengt war, konnte durch Umkristallisieren nicht abgetrennt werden.

Das 1-Methyl-10-chlormethyl-anthracen ist leichtlöslich in Benzol und Aceton, löslich in heißem Äthanol und heißem Ligroin und unlöslich in Äther.

Die braunrote, ätherische Lösung A wurde mit verdünnter Sodalösung und mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein braunes Öl (B) zurück, Menge 10 g.

Umsetzung von B mit Diäthylamin.

5 g Öl (B) wurden mit 20 ccm Diäthylamin unter Rückfluß 15 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde die braune, mit einem festen Stoff durchsetzte Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt: es schied sich ein braunes Öl ab, das beim Ansäuern in Lösung ging. Ein gelber Anteil (C) war in verdünnter Salzsäure unlöslich. Er wurde abfiltriert (Filtrat D), gut ausgewaschen und war nach dem Trocknen noch halogenhaltig. Menge 2 g vom Smp. 100—102°.

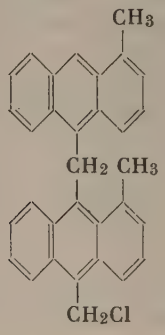
102,0 mg Substanz: 30,7 mg AgCl
$C_{32}H_{25}Cl$[19]) Berechnet: 7,98% Cl
Gefunden: 7,45% Cl

Aus dem salzsauren Filtrat D wurden durch alkalisches Ausäthern 3,5 g Base gewonnen, die im Hochvakuum destilliert wurden.

Kp. 0,35 mm 200—230° 3 g braunes Öl
Rückstand ca. 0,1 g

---

[19]) Diesem Cl-Gehalt ist die folgende Formel zu Grunde gelegt:



29,5 mg Substanz: 1,65 ccm N (26°; 758 mm)
Analyse des braunen Öls:

$C_{20}H_{23}N$	Berechnet:	5,05% N
$C_{25}H_{34}N_2$	Berechnet:	7,95% N
	Gefunden:	6,37% N

Unter Zugrundelegung dieses N-Wertes erhält man durch Extrapolieren die Zusammensetzung des Basengemisches: es besteht dann aus 59% der ensäurigen Base ($C_{20}H_{23}N$) und 41% der zweisäurigen Base ($C_{25}H_{34}N_2$).

10 g Öl (B) würden nach der Umsetzung mit Diäthylamin 6 g des Basengemisches obiger Zusammensetzung liefern, neben 4 g jenes halogenhaltigen Produkts C, von dem man annehmen muß, daß sein Cl-Atom erst unter energischeren Bedingungen (Einschlußrohr) von Diäthylamin angegriffen wird.

Für den Umsatz bei der Chlormethylierung des α-Methylanthracens folgt dann:

3,3 g 1-Methyl-10-chlormethylanthracen . .	26,5%
6,0 g Basengemisch	37,5%
4,0 g $C_{32}H_{25}Cl$	34,6%
	98,6%

d. h. der Kohlenwasserstoff hat sich praktisch restlos umgesetzt.

Chlormethylierung von β-Methylanthracen.

10 g β-Methylanthracen vom Smp. 207°, aus dem entsprechenden Anthrachinonderivat durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak hergestellt, wurden in 30 ccm Dioxan und 32 g Formalin (7,5 Mol) suspendiert und bei 0° während 12 Stunden unter Turbinieren Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die mit einem festen, gelben Produkt durchsetzte Reaktionsmasse wurde mit Wasser verdünnt, das gelbe Pulver abgesaugt, gut gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt (A) wog 14,0 g und schmolz nach vorheriger Dunkelfärbung bei 214—220°.

99,8 mg Substanz: 82,1 mg AgCl

$C_{17}H_{14}Cl_2$	Berechnet:	24,53% Cl
$C_{16}H_{13}Cl$	Berechnet:	14,75% Cl
	Gefunden:	20,35% Cl

Das Rohprodukt A wurde in der gerade ausreichenden Menge siedenden Benzols gelöst und die klare, rot gefärbte Lösung in der Kälte stehen gelassen. Es fiel ein citronengelbes, kristallines Produkt (B) aus, das scharf abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen wurde. Menge 6,0 g vom Zersetzungspunkt 234—238°.

76,4 mg Substanz: 69,2 mg AgCl

$C_{17}H_{14}Cl_2$	Berechnet:	24,53% Cl
	Gefunden:	22,41% Cl

Das citronengelbe Produkt B wurde nochmals aus Benzol umkristallisiert. Das 2-Methyl-9,10-dichlormethyl-anthracen (C) kristallisierte in citronenfarbenen Kristallen, die sich oberhalb 220° dunkel färbten und bei 350° noch nicht geschmolzen waren. Menge 3,8 g.

70,0 mg Substanz: 69,4 mg AgCl
$C_{17}H_{14}Cl_2$ Berechnet: 24,53% Cl
Gefunden: 24,52% Cl

Das 2-Methyl-9,10-dichlormethyl-anthracen ist leichtlöslich in Methylenchlorid und Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol, Essigester und Aceton und unlöslich in Äther.

Die vereinigten benzolischen Mutterlaugen wurden stark eingeengt; beim Abkühlen schied sich ein hellgelbes Produkt (D) ab, das zwischen 225—230° unter Zersetzung schmolz. Menge ca. 2 g.

Aus dieser Mutterlauge wurde dann im Vakuum bei Wasserbadtemperatur das Lösungsmittel fast völlig abdestilliert. Der dunkelbraune, noch schwach benzolfeuchte Rückstand betrug 6,8 g und lieferte nach dem Verreiben mit Äther ein gelb-bräunliches Pulver (E) vom Smp. 160—190°. Menge 3 g.

Aus den Produkten D und E konnte durch Umfällen oder Umkristallisieren keine einheitliche Chlormethylverbindung erhalten werden. Etwa 1 g von E konnte durch Behandeln mit heißem Aceton und stufenweises Verdünnen mit Wasser lediglich in die folgenden Anteile getrennt werden:

E a. 0,2 g vom Smp. 225—230°,
b. 0,25 g vom Smp. 198—202°,
c. 0,5 g vom Smp. 184—188°.

Halogenbestimmung von b:
59,4 mg Substanz: 47,8 mg AgCl
$C_{16}H_{13}Cl$ Berechnet: 14,75% Cl
$C_{17}H_{14}Cl_2$ Berechnet: 24,53% Cl
Gefunden: 19,91% Cl

Beim Aufarbeiten des Rohprodukts A wurde kein Kohlenwasserstoff zurückgewonnen, es hat also ein völliger Umsatz stattgefunden. Unter dieser Voraussetzung stellt das Produkt A ein Gemisch aus mono- und dichlormethyliertem β-Methylanthracen dar, aus dem nur ein Teil der reinen Dichlormethylverbindung isoliert werden konnte. Die Zusammensetzung von A ergibt sich durch Extrapolieren seines Cl-Wertes:

41% Mono-chlormethylverbindung
und 59% Di-chlormethylverbindung

Umsetzung von 2-Methyl-9,10-dichlor-methylanthracen mit Diäthylamin.

1 g Dichlormethylverbindung (C) wurde mit 3 ccm Benzol und 15 ccm Diäthylamin 15 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erwärmt. Beim Erkalten schieden sich aus der gelblichen Flüssigkeit farblose Nadeln ab, die beim Ansäuern restlos in Lösung gingen. Die klare Benzolschicht wurde in Äther aufgenommen und abgetrennt; aus der salzsauren Lösung, die hellgrün fluorescierte, wurden durch alkalisches Ausäthern 1,2 g Base gewonnen, als gelbliches Pulver vom Smp. 80—81°.

24,6 mg Substanz: 1,71 ccm N (21°; 749 mm)
$C_{25}H_{34}N_2$ Berechnet: 7,73% N
Gefunden: 7,95% N

Das in der üblichen Weise mit ätherischer Pikrinsäure hergestellte Pikrat stellte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ein citronengelbes Pulver dar vom Smp. 224—225°; das Chlorhydrat (aus Äther) bildete farblose Kristalle vom Smp. 263°.

Chlormethylierung von 1,4-Dimethylanthracen.

Reines Dimethylanthracen, Smp. 73—74°, wurde nach den Angaben von F. Meyer[20]), Heller und Schülke[21]) und v. Braun und Bayer[22]) dargestellt.

In die Suspension von 3,3 g Kohlenwasserstoff in 20 ccm Dioxan und 10,5 g Formalin (7,5 Mol) wurde bei 0° unter kräftigem Rühren Salzsäuregas eingeleitet. Die braune Reaktionsflüssigkeit, aus der sich ein zähes, olivgrünes Produkt (A) abgeschieden hatte, wurde verdünnt, die schwach getrübte, wäßrig-saure Flüssigkeit abgegossen und ausgeäthert (ätherische Lösung B). Das zähe Reaktionsprodukt lieferte nach dem Verreiben mit Äther (ätherischer Auszug C) ein olivgrünes Pulver vom Smp. 140—154°; Menge 0,6 g.

Aus Essigester kristallisierte das 1,4-Dimethyl-9,10-dichlormethyl-anthracen als schwach olivgrünes Pulver vom Smp. 173 bis 176°. Menge 0,25 g.

61,2 mg Substanz: 57,2 mg AgCl
$C_{18}H_{16}Cl_2$ Berechnet: 23,43% Cl
Gefunden: 23,12% Cl

---

[20]) B. **15**, 637 (1882).
[21]) B. **43**, 2891 (1910).
[22]) B. **59**, 918 (1926).

Das 1,4-Dimethyl-9,10-dichlormethyl-anthracen ist löslich in: Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester, schwerlöslich in Äthanol und unlöslich in Äther.

Die vereinigten ätherischen Lösungen B und C wurden mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und auf dem Wasserbad eingedampft. Es blieben ca. 4 g eines braungelben, dickflüssigen Öls (D) zurück.

Umsetzung von 1,4-Dimethyl-9,10-dichlormethylanthracen mit Diäthylamin.

0,25 g Dichlormethylverbindung, Smp. 173—176°, wurden mit 4 ccm Diäthylamin 15 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erwärmt. Die braune Lösung wurde angesäuert und von einem minimalen unlöslichen Anteil filtriert. Alkalisches Ausäthern der gelben, salzsauren Lösung ergab ein halogenfreies bräunliches Öl, das bei 0° fest wurde und durch Pressen auf Ton von einer schmierigen Verunreinigung befreit wurde. Der Schmelzpunkt der Base lag bei 75—77°. Menge 0,26 g.

20,5 mg Substanz: 1,34 ccm N (21°; 751 mm)

$C_{26}H_{36}N_2$ Berechnet: 7,44% N

Gefunden: 7,50% N

Das Pikrat dieser Base wurde als gelbes, kristallines Pulver vom Smp. 187—189° erhalten. — Das Chlorhydrat — aus Äther — konnte trotz Umfällen aus Äthanol-Äther nur in klebriger Beschaffenheit erhalten werden.

Umsetzung von D mit Diäthylamin.

4 g Öl (D) wurden mit 15 ccm Diäthylamin 15 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Ansäuern der Reaktionsmasse blieb ein flockiger, gelber Anteil ungelöst; dieser wurde abfiltriert (Filtrat F) und wegen seiner klebrigen Beschaffenheit in Benzol aufgenommen. Die Lösung wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert; es blieb ein halbfestes, rotgelbes Produkt zurück, das halogenhaltig war. Menge 1,3 g.

Aus dem sauren Filtrat F wurden durch alkalisches Ausäthern 2,4 g Base gewonnen.

Kp. 0,2 mm um 220° 1,9 g gelbes Öl

Rückstand ca. 0,2 g

4,591 mg Substanz: 0,264 ccm N (19°; 752 mm)

$C_{21}H_{25}N$ Berechnet: 4,81% N

$C_{26}H_{36}N_2$ Berechnet: 7,44% N

Gefunden: 6,65% N

Durch Extrapolieren erhält man für die Zusammensetzung des Basengemisches die Werte:

30% einsäurige Base
70% zweisäurige Base

Für den Umsatz folgt dann:

0,6 g	1,4-Dimethyl-9,10-dichlormethylanthracen .	12,4%
1,9 g	Basengemisch	34,3%
		46,7%

Bei der Chlormethylierung des 1,4-Dimethylanthracens haben sich 46,7% des Ausgangsproduktes umgesetzt.

Chlormethylierung von β-Chloranthracen.

10 g β-Chloranthracen vom Smp. 226°, dargestellt aus β-Chloranthrachinon durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak, wurden in 30 ccm Dioxan und 28 g Formalin (7,5 Mol) suspendiert, die Reaktionsmasse in Eiswasser gekühlt und 12 Stunden unter Turbinieren Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die Masse nahm bald einen grünlich-gelben Farbton an. Dann wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, das citronengelbe Pulver (A) abgesaugt, gut ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 14,2 g. Das Rohprodukt schmolz zwischen 155—181°.

41,9 mg Substanz: 42,6 mg AgCl

$C_{14}H_9Cl$	Berechnet:	16,70% Cl
$C_{15}H_{10}Cl_2$	Berechnet:	27,19% Cl
$C_{16}H_{11}Cl_3$	Berechnet:	34,38% Cl
	Gefunden:	25,15% Cl

Über die Zusammensetzung des Rohprodukts A läßt sich auf Grund dieses Analysenwertes noch keine bestimmte Aussage machen. Es liegt aber bestimmt noch unverändertes Ausgangsmaterial vor. Ob es sich bei dem entstandenen Reaktionsprodukt um eine Mono- oder um eine Di-chlormethylverbindung, oder um ein Gemisch aus beiden handelt, das zeigt die Umsetzung mit Diäthylamin.

Umsetzung von A mit Diäthylamin.

5 g des Rohprodukts A wurden mit 30 ccm Diäthylamin auf dem Wasserbad 15 Stunden zum schwachen Sieden erwärmt. Die Reaktionsmasse wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Ein gelb-bräunlicher Anteil erwies sich als unlöslich und wurde abfiltriert. Menge 1,9 g vom Smp. 203—209°. Eine Probe hiervon lieferte beim

Umkristallisieren gelbstichige Blättchen, die nach ihrem Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit β-Chloranthracen identisch waren.

Aus dem salzsauren Filtrat wurden durch alkalisches Ausäthern 3,3 g Base erhalten, die bei 0,5 mm destilliert wurden:

1. 210—220° 2,7 g gelbes Öl
2. Rückstand ca. 0,2 g

28,2 mg Substanz: 1,70 ccm N (19°; 732 mm)

$C_{19}H_{20}NCl$	Berechnet:	4,70% N
$C_{24}H_{31}N_2Cl$	Berechnet:	7,32% N
	Gefunden:	6,79% N

Die obige Base stellt also ein Gemisch dar aus:
26% einsäuriger Base
und 74% zweisäuriger Base

Für den Gesamtumsatz bei der Chlormethylierung folgt dann:

Mono-chlormethylverbindung	14,2%
Di-chlormethylverbindung	31,6%
	45,8%
zurückgewonnenes Ausgangsprodukt	54,0%
	99,8%

1,3- und 1,4-Diäthylanthracen.

Darstellung von 1,3-Diäthyl-anthracen (LXVII).

Die Vorversuche zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs wurden von anderer Seite am hiesigen Institut ausgeführt; dieselben hatten gezeigt, daß beim Ringschluß der Diäthyl-o-benzoylbenzoesäure zum Anthrachinonderivat mit Schwefelsäure eine weitgehende Sulfurierung stattfand. Es gelang mir dann, diesen Ringschluß über das Säurechlorid mit zufriedenstellender Ausbeute durchzuführen.

1. 1,3-Diäthyl-o-benzoylbenzoesäure:

Aus technischem Diäthylbenzol wurde diejenige Fraktion herausdestilliert, die dem Siedepunkt nach zwei Äthylreste am Benzolkern enthielt.

260 g Diäthylbenzol wurden auf dem Wasserbad erwärmt und unter Turbinieren 50 g Phtalsäureanhydrid (gepulvert) zugegeben: das Anhydrid ging fast restlos in Lösung. Dann wurden in die heiße Lösung portionsweise 70 g Aluminiumchlorid eingetragen. Die Masse färbte sich sofort intensiv rot und gleichzeitig setzte die Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach 2 Stunden

konnte die Umsetzung als beendet betrachtet werden. Der Kolbeninhalt wurde auf Eis gegossen und das überschüssige Diäthylbenzol mit Wasserdampf abdestilliert.

Das zurückgebliebene halbfeste Reaktionsprodukt wurde mit heißer Sodalösung ausgezogen, die filtrierte Lösung angesäuert und die abgeschiedene Diäthyl-o-benzoyl-benzoesäure ausgeäthert, die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein zähes, gelbes Öl zurück; Menge 89 g (68,5% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin (120°) wurden 45 g Säure in fast farblosen Nadeln vom Smp. 116—118° erhalten.

Um die Stellung der beiden Äthylgruppen zu ermitteln, wurde ein Teil dieser Säure der Kalischmelze unterworfen. 8,5 g Diäthyl-o-benzoylbenzoesäure, Smp. 116—118°, wurden in die Lösung von 2,5 g Ätzkali in 10 ccm Wasser eingetragen, dann noch 2,5 g Ätzkali und 5 g Ätznatron zugefügt und die Masse im Destillierkolben mit absteigendem Kühler erhitzt. Der Kohlenwasserstoff ging erst am Ende der Destillation über, als das Alkali schon fest geworden war. Der Kolbenrückstand wurde noch dreimal mit je 10 ccm Wasser versetzt und jeweils bis zur Trockne abdestilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel vertrieben und der ölige Rückstand (ca. 1,3 g) destilliert.

Kp. 760 mm 172—180° ca. 1 g farbloses Öl
Rückstand ca. 0,2 g dunkel, dickflüssig

Beim nochmaligen Destillieren ging die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs zwischen 174—176° über.

32,1 mg Substanz: 105,5 mg CO_2 30,4 mg H_2O
$C_{10}H_{14}$ Berechnet: 89,50% C 10,50% H
Gefunden: 89,64% C 10,60% H

Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs: 0,5 g Kohlenwasserstoff (Kp. 174—176°) wurden mit 15 ccm Salpetersäure (1:3) im Rohr 6 Stunden auf 150—160° erhitzt. Der feste Anteil wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Es wurden 0,35 g Säure erhalten.

Die gesamte Menge an Säure wurde in 10 ccm Methanol suspendiert und in der üblichen Weise in den Methylester übergeführt. Die farblosen Kristalle dieses Esters schmolzen bei 61 bis 63°, waren also mit dem Isophtalsäure-methylester identisch.

2. 1,3-Diäthylanthrachinon:

15,7 g Diäthyl-o-benzoylbenzoesäure, Smp. 116—118°, wurden zunächst mit 13,5 g Thionylchlorid über Nacht stehen gelassen; dann wurde die Reaktionsmasse noch 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde in 80 ccm Nitrobenzol gelöst und 15,2 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen in die klare, dunkelgefärbte Lösung eingetragen. Die Reaktion setzte unter Chlorwasserstoffentwicklung ein, und nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad war die Umsetzung beendet. Der Kolbeninhalt wurde mit Eis zersetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Es blieb eine feste, dunkelgefärbte Masse zurück, die ausgeäthert wurde. Hierbei mußte von viel tief dunkel gefärbtem Schlamm getrennt werden. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung konnten 0,8 g Ausgangssäure zurückgewonnen werden.

Die hellgelbe, ätherische Lösung wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der feste, gelbe Rückstand (A) betrug 12,5 g. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhielt ich das Anthrachinonderivat in gelben Nadeln vom Smp. 101°.

31,0 mg Substanz: 92,9 mg CO_2 16,6 mg H_2O

$C_{18}H_{16}O_2$	Berechnet:	81,79% C	6,10% H
	Gefunden:	81,73% C	5,99% H

Das auf diesem Wege erhaltene 1,3-Diäthylanthrachinon ist verschieden von dem bereits bekannten[23]), dessen Schmelzpunkt mit 83—85° angegeben wird.

7 g Diäthylanthrachinon (A) wurden destilliert:

Kp. 0,3 mm	202—205°	6,3 g
	Rückstand ca.	0,5 g

Das zu einem hellgelben Produkt erstarrte Destillat, Smp. 100—103°, wurde aus wenig verdünntem Eisessig umkristallisiert. Menge 6 g vom Smp. 101—102°.

3. Reduktion zum Kohlenwasserstoff:

5 g Diäthylanthrachinon wurden mit 125 g Zinkstaub und 500 ccm Ammoniak auf dem Wasserbad erwärmt. Die anfangs dunkelrot gefärbte Reaktionsflüssigkeit war nach 4 Stunden farblos. Nach 15 Stunden wurde der Zinkstaub abgesaugt, und mit siedendem Aceton ausgezogen, das Lösungsmittel abdestilliert und

---

[23]) C. **26** I, 382; Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 2357 (1925).

der ölige Rückstand durch Ausäthern von dem beigemengten Wasser getrennt. Die über Calciumchlorid getrocknete ätherische Lösung war hellrot und hinterließ nach dem Verdampfen des Äthers ein rötlich gefärbtes Öl. Menge 4,5 g.

Die Gesamtmenge dieses Öls wurde nochmals mit Zinkstaub (40 g) und Ammoniak (160 ccm) behandelt. Die Reaktionsmasse erschien nur vorübergehend rotbraun gefärbt und wurde nach 12 Stunden in der soeben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Ausbeute ca. 3,5 g Öl (weinrot).

Das Rohprodukt wurde mit einem Stückchen Natrium destilliert.

Kp. 0,3 mm 176—178° 3,2 g gelbstichiges Öl

31,6 mg Substanz: 106,6 mg CO_2 22,4 mg H_2O

$C_{18}H_{18}$: Berechnet: 92,28% C 7,72% H

Gefunden: 92,03% C 7,93% H

Pikrat: Etwa 50 mg Kohlenwasserstoff in Äther wurden tropfenweise mit ätherischer Pikrinsäure versetzt: die Lösung färbte sich weinrot und erst beim Stehen über Nacht fiel das Pikrat in glänzenden, purpurroten Nadeln vom Smp. 113—115° aus.

Darstellung von 1,4-Diäthyl-anthracen (LXV).

Wegen starker Inanspruchnahme meiner Zeit wurde für mich von Herrn Dr. Jostes reines p-Äthyl-acetophenon[24]) hergestellt, das ich, dankerfüllt, weiterverarbeiten konnte.

1. p-Diäthylbenzol:

Zunächst wurden 110 g Zinkspäne mit einer 5%igen Sublimatlösung amalgamiert, und das amalgamierte Zink dann mit 400 ccm technischer Salzsäure (3:1) und 62 g p-Äthylacetophenon zum Sieden erhitzt. Stündlich wurden noch etwa 15 ccm unverdünnte Säure zugefügt. Da nach 20 Stunden das Zink verbraucht, die Reaktion aber noch nicht beendet war, wurde ein Teil der wäßrig-sauren Flüssigkeit abgehebert, 220 g Zinkspäne amalgamiert und zugegeben, sowie nach und nach noch 700 ccm technische Salzsäure. Nach weiteren 24 Stunden wurde die Reduktion als beendet angesehen und die Reaktionsmasse nach dem Erkalten ausgeäthert. Die über Kaliumcarbonat getrocknete

[24]) Reines p-Äthylacetophenon, Kp. 20 mm 120—123°, wurde nach einer Vorschrift von Klages (B. **32**, 1558 [1899]) aus Äthylbenzol, Kp. 760 mm 134—138°, und Acetylchlorid durch Friedel-Crafts'sche Reaktion gewonnen.

ätherische Lösung lieferte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein gelbes Öl, das destilliert wurde.

Kp. 760 mm 160—200° 36 g
Rückstand ca. 10 g

Dieser Rückstand wurde nochmals mit Zink (110 g) und Salzsäure (700 ccm) reduziert und noch weitere 8 g Rohkohlenwasserstoff erhalten.

Die vereinigten Rohprodukte wurden mit einem Kolonnenaufsatz nochmals destilliert:

Kp. 20 mm a. —70° 2 Tropfen
b. 70—76° 33,2 g farbloses Destillat
c. 76—120° 1 g
Rückstand ca. 6—7 g

In einem zweiten Ansatz wurden aus 207 g Äthylbenzol, 159 g p-Äthylacetophenon und nach der Reduktion 103,5 g Diäthylbenzol, Kp. 19 mm 69—70°, erhalten.

2. p-Diäthyl-o-benzoylbenzoesäure:

20 g Phtalsäureanhydrid wurden in 103,5 g p-Diäthylbenzol auf dem Wasserbad gelöst und unter Rühren 28 g Aluminiumchlorid innerhalb 2 Stunden eingetragen. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wurde die dunkelrot-braune Reaktionsmasse auf Eis gegossen und das nicht umgesetzte Diäthylbenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Es wurden 73 g Diäthylbenzol zurückgewonnen.

Der bei der Wasserdampfdestillation erhaltene Rückstand war hellbraun und stellte eine klebrige Masse dar, die sich in verdünnter Sodalösung restlos löste. Aus dieser alkalischen Lösung schied sich die p-Diäthyl-o-benzoylbenzoesäure beim Ansäuern als helles, klebriges Produkt ab, das auch nach mehrtägigem Stehen seine Beschaffenheit nicht geändert hatte. Die Säure wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein rotbraunes Öl zurück; Menge 34,5 g.

Die p-Diäthyl-o-benzoylbenzoesäure wurden über ihren

Methylester

gereinigt.

Das gesamte Rohprodukt wurde in 250 ccm Methanol gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach einer Stunde war die Umsetzung beendet. Die dunkel gefärbte, alkoholische Lösung wurde auf Eis gegossen und die äußerst dickflüssige, bräunlich-gelbe Abscheidung in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünntem Al-

kali gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der dickflüssige, dunkelbraune Rückstand (31,5 g) wurde dann bei 0,3 mm destilliert:

a. —195° 6,1 g hellgelbes Öl
b. 195—197° 15,2 g „ „
c. 197—220° 6,2 g gelbes Öl
Rückstand ca. 2—3 g harzig

Fraktion c. wurde nochmals destilliert:

c1. Kp. 0,2 mm 192—193° 6,1 g hellgelbes Öl

Analyse der Fraktion b:

30,1 mg Substanz: 85,5 mg CO_2 17,8 mg H_2O
$C_{19}H_{20}O_3$ Berechnet: 76,96% C 6,82% H
Gefunden: 77,47% C 6,62% H

Zusammen wurden also 21,3 g Ester (58,8% d. Th.) erhalten.

Verseifung des Methylesters: Die Lösung von 19,5 g Ester in 30 ccm Methanol wurde mit 18,3 g Ätzkali (5 Mol) in 30 ccm Wasser homogenisiert und 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und die klare Lösung angesäuert: die Säure schied sich als braungelbes Öl ab, das auch bei 0° nicht fest wurde. Sie wurde ausgeäthert und nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels destilliert.

Kp. 0,3 mm 225—230° 15,5 g

Das gelbe Destillat war nach mehrtägigem Stehen zu einem glasigen Produkt erstarrt.

3. 1,4-Diäthylanthrachinon:

13 g 1,4-Diäthyl-o-benzoylbenzoesäure wurden mit 11,3 g Thionylchlorid auf dem Wasserbad erwärmt: die Säure ging mit dunkler Farbe in Lösung, unter gleichzeitiger Entwicklung von Salzsäuregas. Nach einstündigem Erwärmen war die Chlorwasserstoffentwicklung beendet. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum verdampft und der dunkle, dickflüssige Rückstand in 75 ccm Nitrobenzol gelöst. In diese Lösung wurden 13,5 g Aluminiumchlorid in mehreren Portionen eingetragen und dann wurde noch 2 Stunden unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Nun wurde die Reaktionsmasse mit Eis zersetzt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf überdestilliert und der feste und dunkle Rückstand mit Äther ausgezogen. Hierbei mußte von viel fast schwarz gefärbtem Schlamm getrennt werden. Die ätherische Lösung wurde mit verdünntem Alkali und mit Wasser durchgeschüttelt, die braun-

rote Lösung über Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieben ca. 8 g eines dunklen, braun-roten Öls zurück, die bei 0,3 mm destilliert wurden:

1. 204—206° 2,5 g bräunliches Öl, das langsam erstarrte,
2. Rückstand ca. 0,5 g.

Das erstarrte Destillat wurde auf Ton gepreßt; Menge 2 g vom Smp. 75—82°. Nach viermaligem Umkristallisieren aus wenig verdünntem Eisessig wurde das reine 1,4-Diäthylanthrachinon in langen, strohgelben Nadeln vom Smp. 95—97° erhalten.

34,0 mg Substanz: 101,4 mg CO_2 18,8 mg H_2O
$C_{18}H_{16}O_2$ Berechnet: 81,79% C 6,10% H
Gefunden: 81,34% C 6,19% H

Der Mischschmelzpunkt dieses Diäthylanthrachinons mit dem bereits beschriebenen 1,3-Diäthylanthrachinon lag bei 70 bis 72°.

4. 1,4-Diäthylanthracen:

1,4-Diäthylanthrachinon wurde mit Zinkstaub und Ammoniak in der gleichen Weise reduziert wie beim 1,3-Diäthylanthrachinon — S. 69 — beschrieben.

Der Rohkohlenwasserstoff wurde im Hochvakuum destilliert und ging unter 0,3 mm bei 166—170° über. Das auf Ton abgepreßte Produkt schmolz bei 52—55°. Der Kohlenwasserstoff kristallisierte aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Smp. 57—58°.

31,3 mg Substanz: 105,7 mg CO_2 22,2 mg H_2O
$C_{18}H_{18}$ Berechnet: 92,28% C 7,72% H
Gefunden: 92,10% C 7,94% H

Das 1,4-Diäthylanthracen ist löslich in Äthanol, Eisessig und Äther.

Pikrat: Etwa 50 mg Kohlenwasserstoff in Äther wurden tropfenweise mit ätherischer Pikrinsäure versetzt: die Lösung färbte sich weinrot, ohne Abscheidung des Pikrats. Dieses kristallisierte erst nach längerem Stehen in glänzenden, purpurroten Nadeln aus. Der Smp. lag bei 155—157°.

Ein Versuch, der infolge Materialmangels leider nur mit einer kleinen Menge 1,4-Diäthylanthracen ausgeführt werden konnte, zeigte erwartungsgemäß, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure der Umsatz sehr unvollständig verläuft.

Vorliegende Arbeit wurde in der organischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. v. Braun, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich bin am 27. Juni 1910 als Sohn des Handlungsbevollmächtigten Friedrich Hofmann (†) und seiner Ehefrau Dorothea, geb. Rudolph, in Niederhofheim (Taunus) geboren.

Von Ostern 1916 bis Ostern 1920 besuchte ich die Volksschule meines Geburtsortes, anschließend bis Frühjahr 1922 die Taunus-Realschule in Königstein und dann die Oberrealschule in Frankfurt/Main-Höchst. Im Februar 1929 bestand ich an dieser Anstalt die Reifeprüfung.

Ich entschloß mich für das Chemiestudium und war vom Sommersemester 1929 bis einschließlich Wintersemester 1931/32 an der Universität Marburg immatrikuliert. Am dortigen Chemischen Institut habe ich im Februar 1932 das erste Verbandsexamen abgelegt. Während der folgenden drei Semester war ich an der Universität Würzburg immatrikuliert und bestand dort im Juni 1933 das zweite Verbandsexamen.

Vom Wintersemester 1933/34 bis zum Sommersemester 1935 einschließlich besuchte ich die Universität Frankfurt. Hier habe ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. v. Braun die vorliegende Arbeit angefertigt.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. v. Braun, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Meine akademischen Lehrer waren: Borsche, v. Braun, Ebert, Grüneisen, Jander, Meerwein, Nacken, Skraup, Strecker, Thiel, Valeton und Weigel.

Heinrich Hofmann.